El futuro y tal vez indeciso lector de este texto se formula seguramente las siguientes preguntas: ¿A quiénes esta dirigido? ¿Me servirá a mí? ¿Cuál es su contenido y con qué profundidad estan tratados los temas?

Este texto esta dirigido a alumnos que se inician en los estudios universitarios, aunque pensamos que también puede ser útil a los alumnos de la escuela secundaria y a aquellos que estudian "Química general" en los primeros años de las carreras universitarias.

Hemos tratado de desarrollar en forma directa y sencilla temas teoricos, en los cuales van apareciendo conceptos fundamentales, seguidos de múltiples ejemplos que permiten aplicar estos conceptos. Buscamos así, lo mismo que con la Guía de Estudio y la Ejercitación al final de cada capitulo, facilitar al lector su tránsito por los primeros tramos del camino de la Química.

Invitamos al futuro lector a leer el libro completo y a disfrutarlo, así como nosotros hemos disfrutado al escribirlo.

Los autores.

Red Federal de Formación Docente Continua

Ministerio de Cultura y Educación de la Nación

Programa Nacional de Apoyo a la Capacitación Docente

MU 0240

I.S.B.N. 950-23-0671-6

EUDEBA

TEMAS DE QUIMICA GENERAL

VERSION AMPLIADA

Prof. Rubén Quinteros

QUÍMICA INORGÁNICA I

LIBRO DE DISTRIBUCIÓN GRATUITA
PROHIBIDA SU VENTA
MINISTERIO DE CULTURA Y EDUCACIÓN DE LA NACIÓN

M.Angelini E.Baumgartner C. Benítez
M.Bulwik R.Crubellati L.Landau
L.Lastres Flores M.Pouchan R.Servant
M.Sileo

EUDEBA

MANUALES

Rubén Quintero
Dpto. Inorgánica

TEMAS DE QUIMICA GENERAL

VERSION AMPLIADA

M. Angelini
E. Baumgartner
C. Benítez
M. Bulwik
R. Crubellati
L. Landau
L. Lastres Flores
M. Pouchan
R. Servant
M. Sileo

Red Federal de Formación Docente Continua
Ministerio de Cultura y Educación de la Nación
Programa Nacional de Apoyo a la Capacitación Docente

EDITORIAL UNIVERSITARIA DE BUENOS AIRES

Eudeba S.E.M.
Fundada por la Universidad de Buenos Aires en 1958

Segunda edición: abril 1995
1ª. reimpresión: abril 1996
Tercera edición (especial): setiembre 1997

© 1997
Editorial Universitaria de Buenos Aires
Sociedad de Economía Mixta
Av. Rivadavia 1571/73 (1033)

Hecho el depósito que marca la ley 11.723

Arreglos para esta edición: Héctor O. Pérez

I.S.B.N. 950-23-0671-6
Impreso en la Argentina

No se permite la reproducción total o parcial de este libro, ni su almacenamiento en un sistema informático, ni su transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, electrónico, mecánico, fotocopia u otros métodos, sin el permiso previo del editor.

ÍNDICE GENERAL

PREFACIO 13
Prefacio a la versión ampliada 15

CAPÍTULO 1. SISTEMAS MATERIALES 17
Introducción 17
1.1. Propiedades y clasificación de los sistemas materiales 19
1.2. Separación de los componentes de una mezcla 23
1.3. Compuestos y sustancias simples 25
1.4. Elementos 26
1.5. Símbolos 26
1.6. Composición de los sistemas materiales 27
Guía de estudio 29
Ejercitación 30

CAPÍTULO 2. TEORÍA ATÓMICO-MOLECULAR 35
2.1. Leyes gravimétricas 35
2.2. Teoría de Dalton 39
Explicación de las leyes gravimétricas según la teoría de Dalton 40
Ley de las proporciones múltiples 40
2.3. Comportamiento de los gases: leyes de los gases 47
Ley de Boyle-Mariotte 49
Las leyes de Charles y Gay-Lussac 51
La teoría cinética de los gases 56
2.4. La teoría atómico-molecular 60
La escala de masas atómicas y moleculares relativas 67
Volumen molar. Número de Avogadro 70
El concepto de mol 72
2.5. Ecuación general del gas ideal 74
2.6. Gases reales 78
2.7. Fórmula mínima y molecular 79
Guía de estudio 88
Ejercitación 90

CAPÍTULO 3. ESTRUCTURA ATÓMICA 103
3.1. Naturaleza eléctrica de la materia 103
Descubrimiento de los isótopos 106
Fenómenos de radiactividad 106
Dispersión de partículas α . Modelo del átomo de Rutherford 107
3.2. Naturaleza dual de la luz 109

La luz considerada como onda 109
Espectros 110
Naturaleza corpuscular de la luz. Teoría cuántica de la radiación 114
3.3. Modelo atómico de Bohr 114
3.4. Modelo atómico moderno 116
Números cuánticos 119
Configuraciones electrónicas 124
Constitución del núcleo. Neutrón. Isótopos 128
Guía de estudio 130
Ejercitación 132

CAPÍTULO 4. CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS 135
Introducción 135
4.1. Períodos y grupos de la Tabla Periódica 140
4.2. Propiedades periódicas 146
Radio atómico 146
Energía de ionización 148
Energía de unión electrónica o afinidad electrónica 151
Radio iónico 153
Guía de estudio 155
Ejercitación 156

CAPÍTULO 5. UNIONES QUÍMICAS 159
Introducción 159
5.1. Criterio para la clasificación de las uniones químicas 163
5.2. Enlace iónico 165
5.3. Unión metálica 169
5.4. Enlace covalente 170
Teoría de la repulsión de los pares electrónicos de valencia - TRePEV 176
Naturaleza del enlace covalente 184
Teoría del enlace de valencia 185
Hibridación 191
Teoría de orbitales moleculares 200
Momento dipolar 203
5.5. Fuerzas intermoleculares 207
Conclusión 211
Guía de Estudio 213
Ejercitación 214

CAPÍTULO 6. NÚMERO DE OXIDACIÓN Y NOMENCLATURA QUÍMICA 219
6.1. Óxido-reducción. Número de oxidación 219
Concepto de número de oxidación 220
Ejemplos de asignación de números de oxidación 222
Jerarquía de números de oxidación 224
6.2. Nomenclatura química de compuestos inorgánicos 225
Compuestos binarios 225
Compuestos ternarios 228
Compuestos cuaternarios 231
Guía de estudio 233
Ejercitación 234

CAPÍTULO 7. SOLUCIONES 237
Introducción 237
7.1 Formas de expresar concentración 238
7.2 Proceso de disolución 247
7.3 Iones en solución acuosa 248
Guía de estudio 254
Ejercitación 255

CAPÍTULO 8. EQUILIBRIO DE FASES 259
Parte A: Sistemas de un componente 259
8.1. Estados de la materia 259
8.2. Calor involucrado en los cambios de estado 260
8.3. Presión de vapor 262
8.4. Diagrama de fases para un componente 267
Parte B: Sistemas de dos componentes 271
8.5. Solución de gas en líquido. Ley de Henry 271
8.6. Solución de líquido en líquido. Ley de Raoult 274
8.7. Diagrama de fases para sistemas de dos componentes 280
8.8 Mezclas azeotrópicas 287
Parte C: Propiedades coligativas 288
8.9. Descenso relativo de la presión de vapor 289
8.10. Ascenso ebulloscópico y descenso crioscópico 291
8.11. Presión osmótica 298
8.12. Propiedades coligativas de soluciones de electrolitos 302
Guía de estudio 305
Ejercitación 307

CAPÍTULO 9. ECUACIONES QUÍMICAS Y SU SIGNIFICADO 315
9.1. Reacciones químicas 316
9.2. Ajuste de ecuaciones 316
El método algebraico 316
Hemirreacciones - Ajuste por el método ion-electrón 318
Ajuste de la ecuación molecular 321
Guía de estudio 324
Ejercitación 324
9.3. Significado cuantitativo de las ecuaciones químicas 325
Reactivo limitante 327
Pureza de los reactivos 329
Rendimiento de la reacción 330
Guía de estudio 336
Ejercitación 337

CAPÍTULO 10. INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA-TERMOQUÍMICA 349
10.1. Energía 349
10.2. Sistemas - Estados de equilibrio 351
10.3. Calor y trabajo 353
10.4. Primer Principio de la Termodinámica 360
10.5. Entalpía 365
Cálculo de variación de entalpía en diferentes procesos 367
10.6. Termoquímica 369

Calor de formación ... 370
Calor de combustión ... 371
Leyes termoquímicas ... 372
10.7. Segundo Principio de la Termodinámica ... 376
10.8. Energía libre ... 382
Guía de estudio ... 386
Ejercitación ... 387

CAPÍTULO 11. SISTEMAS EN EQUILIBRIO - PARTE I ... 391
Introducción ... 391
11.1. Principio de Le Chatelier ... 394
Guía de estudio ... 395
11.2. Equilibrio de solubilidad ... 395
Guía de estudio ... 409
Ejercitación ... 410
11.3. Equilibrio químico ... 412
Constante de equilibrio ... 416
Cálculo de concentraciones en el estado de equilibrio ... 426
Principio de Le Chatelier y Equilibrio Químico ... 429
Guía de estudio ... 432
Ejercitación ... 433

CAPÍTULO 12. SISTEMAS EN EQUILIBRIO - PARTE II ... 437
12.1. Punto de solubilidad ... 437
Efecto de ion común ... 440
Guía de estudio ... 443
Ejercitación ... 443
12.2. Equilibrio ácido-base ... 445
Parte A: Introducción ... 445
El agua como ácido y como base ... 447
Soluciones neutras, ácidas y básicas ... 449
Concepto de pH y otras funciones logarítmicas ... 449
Fuerza de ácidos y bases en disoluciones acuosas ... 450
Guía de estudio ... 467
Ejercitación ... 468
Parte B: Comportamiento ácido-base de las sales ... 471
Guía de estudio ... 482
Ejercitación ... 483
Parte C: Soluciones amortiguadoras ... 485
Guía de estudio ... 491
Ejercitación ... 492
Parte D: Concepto de equivalente ácido-base. Normalidad ácido-base 495
Guía de estudio ... 501
Ejercitación ... 502
Parte E: Valoración ácido-base ... 503
Indicadores ... 504
Guía de estudio ... 512
Ejercitación ... 513

CAPÍTULO 13. CINÉTICA QUÍMICA ... 515
13.1. Introducción ... 515
13.2. Concepto de velocidad de reacción ... 516
13.3. Influencia de la concentración sobre la velocidad de reacción
Ley de velocidad de reacción. Constante de velocidad específica
Orden de reacción ... 521
Determinación experimental para una reacción de primer orden. Tiempo
de vida media de una reacción ... 528
13.4. Teoría de las colisiones. Teoría del estado de transición ... 531
13.5. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción ... 535
13.6. Catalizadores ... 540
13.7. Mecanismos de reacción ... 542
13.8. Expresiones cinéticas y constante de equilibrio ... 544
Guía de estudio ... 547
Ejercitación ... 548

CAPÍTULO 14. ELECTROQUÍMICA ... 553
14.1 Electrólisis ... 553
Leyes de Faraday ... 555
14.2. Pilas ... 558
Elementos de una pila. Tipos de electrodos. Puente salino
Circuito externo ... 559
14.3. Diferencia de potencial de las pilas ... 561
Potencial de electrodo ... 563
Cálculo de la diferencia de potencial estándar de una pila ... 567
14.4. Ecuación de Nernst ... 568
Pilas de concentración ... 571
Diagrama de pila ... 573
Constantes de equilibrio a partir de la diferencia de potencial
de una pila ... 575
Reglas de aditividad para combinar ecuaciones ... 578
Pilas secas y baterías ... 582
Guía de estudio ... 586
Ejercitación ... 587

TABLA DE MASAS ATÓMICAS RELATIVAS Y NÚMEROS ATÓMICOS ... 591

Apéndice 1. SISTEMAS DE UNIDADES ... 593

Apéndice 2. ARITMÉTICA DE EXPONENTES ... 604

Apéndice 3. LOGARITMOS ... 607

Apéndice 4. CIFRAS SIGNIFICATIVAS ... 611

ÍNDICE ALFABÉTICO DE MATERIAS ... 615

PREFACIO

Es poco común encontrar un libro de Química con diez autores. En este caso particular, ese hecho proviene de la forma en que se gestaron los Temas de Química General. El embrión fueron los fascículos que el cuerpo de profesores redactó para el curso de Química del Ciclo Básico Común de la Universidad Nacional de Buenos Aires (CBC) y que EUDEBA editó en 1985 y 1986, en la Biblioteca del Ciclo Básico.

Desde su publicación, los distintos contenidos de los fascículos fueron discutidos y analizados con el personal docente auxiliar que, muchas veces, se erigió en duro crítico de los mismos. Así se impulsó su reelaboración y el ajuste tanto del ordenamiento de los temas como de la presentación de los mismos.

Hemos tratado de desarrollar en forma directa y sencilla temas teóricos, en los cuales van apareciendo conceptos fundamentales, seguidos de múltiples ejemplos que permiten aplicar esos conceptos, discutirlos y afianzarlos. Buscamos así, lo mismo que con la Guía de estudio y la Ejercitación al final de cada capítulo, facilitar al lector su tránsito por los primeros tramos del camino de la Química.

La idea subyacente consiste en estudiar aspectos fundamentales del eje central de la Química, la reacción química. Consideramos que para ello se deben cubrir cuatro partes: a) la estequiometría de las reacciones químicas, es decir su aspecto cuantitativo en lo que respecta a las masas intervinientes; b) la energía asociada a una reacción química; c) la posibilidad de que una reacción química no sea completa y d) la velocidad con que una reacción química ocurre. Para poder llegar a discutir la estequiometría de una reacción es obvio que se necesita dar previamente las bases necesarias. Ellas están contenidas en los capítulos 1 a 7, en los cuales se trata la teoría atómico-molecular, se esbozan los fundamentos de la teoría atómica moderna, se analiza la tabla periódica, para, finalmente, con todos esos elementos, discutir en el capítulo 5 cómo se forman las sustancias, es decir, qué es la unión química. Después de dos capítulos referidos respectivamente a nomenclatura y formuleo, y soluciones desde el punto de vista de su concentración, llegamos finalmente al tema de estequiometría que es discutido exhaustivamente en el capítulo 8. El aspecto energético de una reacción química es descripto en el capítulo 9, cuyo tema principal es termoquímica, pero contiene también algunos elementos de termodinámica. Los dos capítulos siguientes están dedicados al estudio de distintos

equilibrios, con especial énfasis en equilibrios iónicos en solución acuosa. En el último capítulo se discute la cinética de las reacciones químicas. Sistemas de unidades y algunos temas de matemática, como notación exponencial, logaritmos y cifras significativas, son repasados brevemente en los correspondientes apéndices. Dado que el nivel del presente texto es intermedio, no se utilizan elementos de análisis matemático.

¿A quiénes está dirigido primordialmente este texto? Conociendo su origen, la pregunta está contestada. Va dirigido a alumnos que se inician en los estudios universitarios. Pero nuestras ambiciones van más allá, pues pensamos que puede ser también útil a los alumnos de los últimos años de escuela secundaria y para alumnos de "Química General" de los primeros años de carreras relacionadas con la Química.

Deseamos destacar que tanto la escritura de los fascículos, como la de este texto ha resultado para nosotros una experiencia estimulante y gratificante. El acuerdo lo hemos logrado a través de largas reuniones y acaloradas discusiones. Ante el producto final, todos consideramos que se ha conseguido hacer un trabajo en equipo, y dadas las características del momento actual de los argentinos, lo sentimos como un verdadero logro.

Hemos recibido un invalorable aporte del personal auxiliar docente del CBC. Destacamos a la Licenciada Cecilia Di Rissio, cuyas inteligentes críticas y sugerencias redituaron en el mejoramiento de la calidad del libro. A todos ellos nuestro sincero agradecimiento, que extendemos en forma especial a la Dra. Alicia Fernández Cirelli, co-autora de los ya mencionados fascículos y que colaboró con nosotros en los momentos iniciales de la elaboración de este Manual.

Desde luego, sabemos perfectamente que quedan muchas cosas por mejorar, por lo tanto, agradeceremos los comentarios, críticas y sugerencias que lo permitan y que esperamos recibir.

Buenos Aires, diciembre de 1986

LOS AUTORES

PREFACIO A LA VERSIÓN AMPLIADA

"Temas de Química General" fue utilizado durante seis años. En ese lapso, recibimos abundantes comentarios acerca de aspectos tanto positivos como negativos de este libro. Pero algo fue resultando cada vez más claro: el texto estaba cumpliendo la función para la que había sido pensado. No sólo los alumnos del CBC tuvieron un material bibliográfico adecuado a sus necesidades sino que también hubo alumnos de otras instancias a los que este material resultó útil.

Pero de diferentes ámbitos nos empezó a llegar un pedido, el de incluir algunos temas que, por no estar en el programa del CBC, no habían sido incluidos en el texto. Como consideramos que se trataba de un reclamo razonable nos abocamos a la tarea de escribir los capítulos faltantes. Así, esta nueva versión incluye un capítulo acerca del equilibrio de fases y propiedades coligativas y otro dedicado a electroquímica. Además, hemos incluido algunos temas en los capítulos existentes: gases reales, un breve tratamiento de la teoría de orbitales moleculares en el capítulo de uniones químicas, la teoría de la repulsión de los pares electrónicos de valencia para explicar la geometría molecular, soluciones amortiguadoras y valoraciones ácido-base. Creemos que con estos temas aumenta la utilidad de este libro para diferentes grupos de estudiantes, ya que quedan cubiertos todos los temas que habitualmente se estudian en los cursos iniciales de Química de diferentes carreras, tanto a nivel universitario como en las escuelas técnicas especializadas en Química.

Nuevamente nos sentimos obligados a agradecer la colaboración del personal docente del CBC que, con sus comentarios y críticas, acompañó cada una de las etapas de enriquecimiento de este libro.

Tal como comentábamos en el prefacio de la primera versión de Temas de Química General, no es habitual encontrar un libro con diez autores. Pero el hecho de mantener ese grupo de trabajo durante cinco largos y difíciles años es aún más asombroso. Posiblemente sea la experiencia más gratificante que cada uno de nosotros ha tenido en mucho tiempo, y agrega una tonalidad afectiva muy profunda a un material que podría ser árido y seco si tan sólo representara la transmisión de conocimientos. Esperamos que los alumnos que lo utilicen puedan sentir algo de ese afecto a medida que progresan por el arduo camino de la Química.

Los Autores, Bs. As., julio de 1993.

CAPÍTULO 1

SISTEMAS MATERIALES

Introducción

El mundo que nos rodea contiene objetos tales como libros, montañas, etc. que denominamos *cuerpos*. Estos cuerpos sufren cambios, transformaciones,que son estudiados por las *ciencias naturales* como la Química, la Fisica y la Biología. Las explicaciones dadas por estas ciencias son verificables; se basan en hechos comprobables; son *ciencias experimentales*.

El componente común a todos los cuerpos es la *materia*. Todo ente material ocupa un lugar en el espacio (tiene volumen) y posee masa.

Existen distintos tipos de materiales que forman los cuerpos. Un anillo de plata y una pulsera de plata son cuerpos diferentes formados por el mismo material. Un anillo de oro y un anillo de plata son cuerpos iguales formados por distintos materiales. La *Química* se ocupa principalmente de la composición, propiedades y transformaciones de los materiales.

El químico no se preocupa por la forma de los cuerpos sino por su composición; le interesa por ejemplo el metal que forma un cuchillo, independientemente de la forma o el tamaño de éste. Las propiedades características del metal seguirán siendo las mismas aunque el cuchillo se rompa en varios fragmentos o aunque con dicho metal se fabrique un tenedor.

En el universo no sólo encontramos materia sino también *energía*. Esta última adopta diferentes formas y sufre continuos cambios (por ejemplo, la energía cinética de un cuerpo arrojado verticalmente hacia arriba se transforma gradualmente en energía potencial y energía calórica debido al rozamiento con el aire). La *Química* también se ocupa de los cambios energéticos que se verifican cuando se producen transformaciones en los materiales.

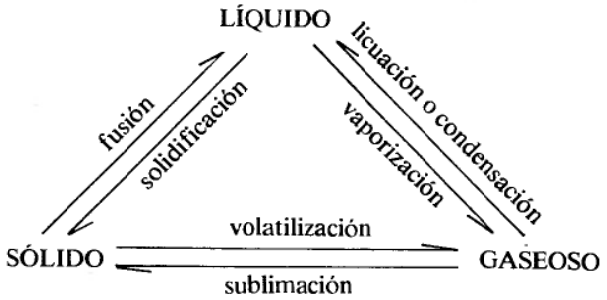
Los materiales pueden presentarse, fundamentalmente, en tres estados físicos diferentes *(estados de agregación de la materia)*: sólido, líquido y gaseoso.[1]

[1] Los físicos han encontrado últimamente un cuarto estado, el *plasma*, pero la discusión de este punto excede los límites del presente texto.

Los tres estados se diferencian por propiedades físicas muy concretas. Los gases llenan completamente cualquier espacio en que se encuentren y son fácilmente compresibles (disminuyen o aumentan su volumen fácilmente, frente a una compresión o una descompresión). Los líquidos, a semejanza de los gases, adoptan la forma del recipiente que los contiene.

Sin embargo, mientras que un gas no tiene superficie límite, un líquido tiene una superficie que limita la extensión del espacio (volumen) que puede ocupar. Además, los líquidos son prácticamente incompresibles. Los sólidos son incompresibles y poseen volumen y forma definidos. Los sólidos son rígidos, los líquidos y los gases pueden fluir.

Los materiales pueden pasar de un estado a otro *(cambios de estado)* mediante procesos físicos, es decir, transformaciones que no modifican su identidad. Estos cambios de estado reciben diferentes nombres. Un esquema nos permitirá recordarlos con mayor facilidad.



No existe un criterio único respecto de los nombres asignados a los diferentes cambios de estado. Debido a ello, encontraremos que algunos autores denominan condensación a los procesos por los cuales un material en estado gaseoso puede pasar a un estado condensado (sólido o líquido).

Un material en estado gaseoso que puede estar en contacto con uno de sus estados condensados recibe el nombre de vapor. Por ejemplo, a temperatura ambiente y presión normal pueden coexistir agua en estado líquido y en estado gaseoso, por eso decimos que en el aire hay vapor de agua. A temperatura ambiente y presión normal no pueden coexistir el oxígeno líquido y gaseoso, por eso decimos que el aire contiene gas oxígeno.

Algunos autores utilizan el término vaporización para referirse a los procesos por los cuales un material en estado condensado (líquido o sólido) pasa al estado gaseoso.

Respecto del término sublimación, algunos autores lo utilizan tanto para el pasaje del estado sólido al gaseoso como para el pasaje del estado gaseoso al sólido. Nosotros adoptaremos los vocablos indicados en el esquema.

Respecto del cambio del estado gaseoso al estado líquido, denominamos licuación al proceso por el cual un material en estado gaseoso pasa al estado líquido debido a un aumento de la presión (generalmente acompañado por una disminución de la temperatura). Denominamos condensación al proceso por el cual un material en estado gaseoso pasa al estado líquido debido exclusivamente a una disminución de la temperatura.

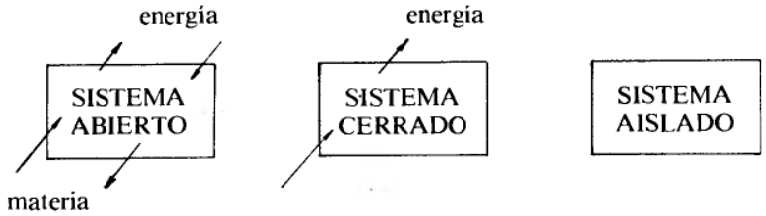
Cabe aclarar también que el proceso de vaporización de un líquido puede verificarse a través de la superficie libre (evaporación) o puede tener lugar en toda la masa del líquido (ebullición).

1.1 *Propiedades y clasificación de los sistemas materiales*

Para llevar a cabo estudios químicos nos resulta útil definir la porción del universo que será objeto de dichos estudios. Esta porción constituye un sistema material, que independizamos del resto del universo en forma real o imaginaria.

Un sistema material puede interactuar con el medio o entorno, existiendo la posibilidad de que intercambie con éste, materia y/o energía.

Si intercambia materia y energía lo denominamos sistema abierto; será cerrado cuando no puede intercambiar materia pero sí puede intercambiar energía, y aislado cuando no intercambia ni materia ni energía.



Un sistema material puede contener uno o más cuerpos o partes de cuerpos. Además, un sistema material puede estar formado por uno o varios componentes (o sustancias). Si en un sistema existe más de un componente, decimos que dicho sistema es una *mezcla*.

Son ejemplos de sistemas formados por un componente: agua, trozos de cobre. Son mezclas, por ejemplo: agua salada, suspensión de talco en agua.

Los sistemas materiales poseen propiedades, entendiendo por tales las cualidades que impresionan nuestros sentidos (sabor, olor) o instrumentos de medición (masa, dureza), así como también las formas en que interactúan entre ellos (combustibilidad, por ejemplo).

Algunas propiedades dependen de la cantidad de material del sistema en estudio y las denominamos *propiedades extensivas*. Ejemplos: volumen, peso.

A las propiedades que no dependen de la cantidad de material considerada sino del tipo de material, las denominamos *propiedades intensivas*. Ejemplo: dureza.

Por ejemplo, tenemos un sistema formado por agua a 4°C y extraemos del sistema dos muestras, una de 2 g y otra de 8 g. ¿Tendrán ambas muestras el mismo volumen? ¿Por qué? No, porque el volumen es directamente proporcional a la masa. El volumen es una propiedad extensiva. Es una propiedad del sistema material considerado. ¿Tendrán ambas muestras la misma densidad? ¿Por qué? Si, porque la densidad a una dada temperatura es la constante de proporcionalidad entre la masa y el volumen.

$$m = d \cdot V \quad \text{o, lo que es lo mismo: } d = \frac{m}{V}$$

La densidad del agua a 4°C es de 1 g cm^{-3}. La densidad es una propiedad intensiva, característica o específica. Es una propiedad del material considerado. Cualquiera sea la cantidad de agua que consideremos, su densidad a 4°C es de 1 g cm^{-3}.

Los materiales se caracterizan por sus propiedades intensivas.[2]

Si al analizar las propiedades intensivas de un sistema encontramos que tienen valores constantes en cualquier zona de éste, decimos que se trata de un *sistema homogéneo*. Ejemplos: agua salada, alcohol.

Si, en cambio, encontramos variación en los valores de las propiedades intensivas en por lo menos dos zonas del sistema, decimos que el sistema es *heterogéneo*. Ejemplos: agua con hielo; aceite y vinagre.

En este último tipo de sistema encontramos distintas porciones en las cuales los valores de las propiedades intensivas son constantes; se trata de las distintas fases del sistema heterogéneo. Por ejemplo, un sistema formado por agua y hierro en polvo está formado por 2 fases; en una botella con soda (abierta, sin tapa, y llena hasta el tope), se diferencian 3 fases: la sólida del vidrio de la botella, la líquida de la soda y la gaseosa de las burbujas del dióxido de carbono.

Las fases tienen límites claros, definidos, que pueden notarse a simple vista o mediante instrumentos ópticos adecuados (lupa, microscopio). A estos límites o superficies de discontinuidad los llamamos interfases.

Un sistema puede ser homogéneo o heterogéneo según la forma de observación empleada y según el tamaño de la muestra utilizada. Por ejemplo, un sistema formado por una suspensión de talco en agua (agua

[2] Los valores de muchas propiedades (volumen, densidad) dependen de ciertas condiciones, como la temperatura y la presión. Generalmente se indica, salvo que se consideren conocidos, los valores de la temperatura y la presión a los cuales fueron obtenidos. Cabe destacar que la temperatura de un material no es una propiedad característica, pero si lo son las temperaturas a las cuales se producen los cambios de estado (a una presión dada). Por ejemplo, la temperatura de ebullición del agua, cuando la presión exterior es de 1 atm (punto de ebullición normal), es de 100°C (cualquiera sea la cantidad de agua que se esté vaporizando).

turbia) nos puede parecer homogéneo a simple vista, pero, si lo observáramos al microscopio, apreciaríamos su heterogeneidad.

Esto parece restar precisión a la noción de homogeneidad; para evitarlo se fijó un criterio general para decidir si un sistema es homogéneo o no.

Se definen como sistemas homogéneos a aquellos que aparecen como tales aun observados con el ultramicroscopio (microscopio en el cual la luz incide en forma lateral, es decir, perpendicular a la dirección en que se observa). Sistemas como la leche, la sangre, son heterogéneos aunque a simple vista nos parezcan homogéneos. Al observar leche con el microscopio se aprecian pequeñas partículas de grasa dispersas en el medio acuoso.

En una mezcla homogénea, tal como el caso del agua azucarada, las partículas de azúcar disueltas en el agua no son visibles ni aun con el ultramicroscopio.

En una mezcla heterogénea, tal como la suspensión de polvo de carbón en agua, las partículas de carbón son visibles a simple vista o por medio del microscopio.

Entre estos dos casos tenemos por ejemplo, el de la mezcla de almidón y agua. En ésta, las partículas de almidón no son visibles con el microscopio común pero sí con el ultramicroscopio. Se trata de una dispersión coloidal. Los sistemas coloidales tienen algunas propiedades semejantes a las de los sistemas heterogéneos y otras a las de los sistemas homogéneos. Las propiedades especiales de las dispersiones coloidales pueden ser atribuidas a la gran relación entre la superficie y el volumen de las partículas dispersas cuyos diámetros oscilan, aproximadamente, entre 10^{-4} cm y 10^{-7}cm.

Un sistema coloidal es un sistema heterogéneo cuya fase dispersa posee un alto grado de subdivisión, por lo cual no puede ser observada en el microscopio común, pero sí es visible utilizando el ultramicroscopio. Las partículas dispersas se aprecian como puntos luminosos debido a la luz que dispersan, dando origen al llamado "efecto Tyndall".

Las partículas dispersas de un sistema coloidal atraviesan los filtros comunes pero no dializan, es decir, no atraviesan membranas como el pergamino, celofán, etc. Tienen gran poder adsorbente debido a su gran relación superficie/volumen. Son ejemplos de sistemas coloidales la gelatina, las nubes, el protoplasma celular.

Un conocimiento amplio de la química de los sistemas coloidales permite enfrentar muchos problemas en diferentes campos, como por ejemplo en el teñido de tejidos, en la fabricación de jaleas comestibles, en el curtido de pieles, en la fabricación de materiales plásticos.

RESUMIENDO

	sistema homogéneo	*sistema heterogéneo*
	Los valores de las propiedades intensivas no dependen de la zona del sistema donde se los determine	Los valores de las propiedades intensivas dependen de la zona del sistema donde se los mida
	números de fases = 1	número de fases = 2 ó más
	no presenta interfases	presenta interfases[3]

Conviene recordar la necesidad de establecer claramente, para el sistema en estudio, sus límites, ya que de esto depende la clasificación del mismo. Por ejemplo, si el sistema es el gas contenido dentro de un cilindro, el sistema es homogéneo; si el sistema es el cilindro lleno de gas, se trata de un sistema heterogéneo formado por 2 fases (el gas y el sólido metálico del cual está hecho el cilindro).

Podemos sintetizar los dos criterios usados para clasificar sistemas materiales en el siguiente cuadro:

Según número de componentes / Según número de fases	SUSTANCIA (un componente)	MEZCLA (varios componentes)
SISTEMA HOMOGÉNEO (una fase)	Ej.: hierro; agua; nitrógeno	Ej.: solución de sal en agua; aire
SISTEMA HETEROGÉNEO (varias fases)	Ej.: agua con trozos de hielo; oro en fusión	Ej.: granito; hierro y agua; aceite y vinagre

Además, podemos mencionar algunas diferencias entre las propiedades de las mezclas heterogéneas y las mezclas homogéneas.

En una mezcla heterogénea cada componente conserva su identidad y manifiesta sus propiedades características. En una mezcla homogénea (solución), las propiedades de ésta pueden ser muy diferentes a las de sus componentes; por ejemplo, ni el agua ni la sal común (en estado sólido) son conductores de la corriente eléctrica, mientras que el agua salada sí lo es.

Los componentes de una mezcla heterogénea pueden estar en cualquier proporción, mientras que la composición de las soluciones, en general, sólo puede variar dentro de ciertos límites. Por ejemplo, a 20°C no se disuelven más de 36 g de sal común en 100 g de agua.

Por otra parte, al comparar las soluciones con las sustancias encontramos una diferencia notoria: las propiedades intensivas de una solución (por ejemplo, su densidad, su conductividad eléctrica, etc.) varían al modificar su composición, mientras que las de una sustancia son constantes, ya que su composición es invariable.

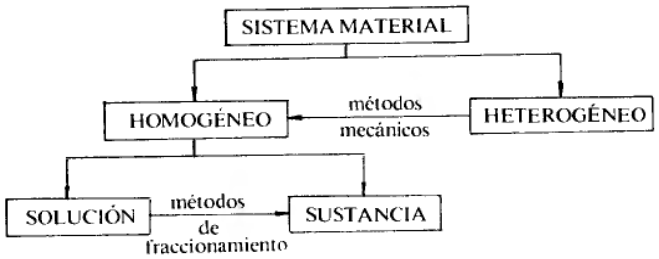
[3] Cabe agregar que existen sistemas en los cuales la variación de los valores de las propiedades intensivas se produce en una manera gradual, continua, o sea que no hay superficies de discontinuidad. Se trata de los llamados *sistemas inhomogéneos*, por ejemplo la atmósfera terreste. En Química los sistemas que se estudian (salvo casos especiales) son homogéneos o heterogéneos. Nosotros trabajaremos exclusivamente con ellos.

1.2 *Separación de los componentes de una mezcla*

Podemos utilizar las diferencias en las propiedades de los sistemas materiales para lograr la separación de sus componentes.

Así, las distintas fases que forman un sistema heterogéneo pueden separarse, aprovechando sus diferentes propiedades, por métodos mecánicos (decantación, filtración, tamización, etcétera).

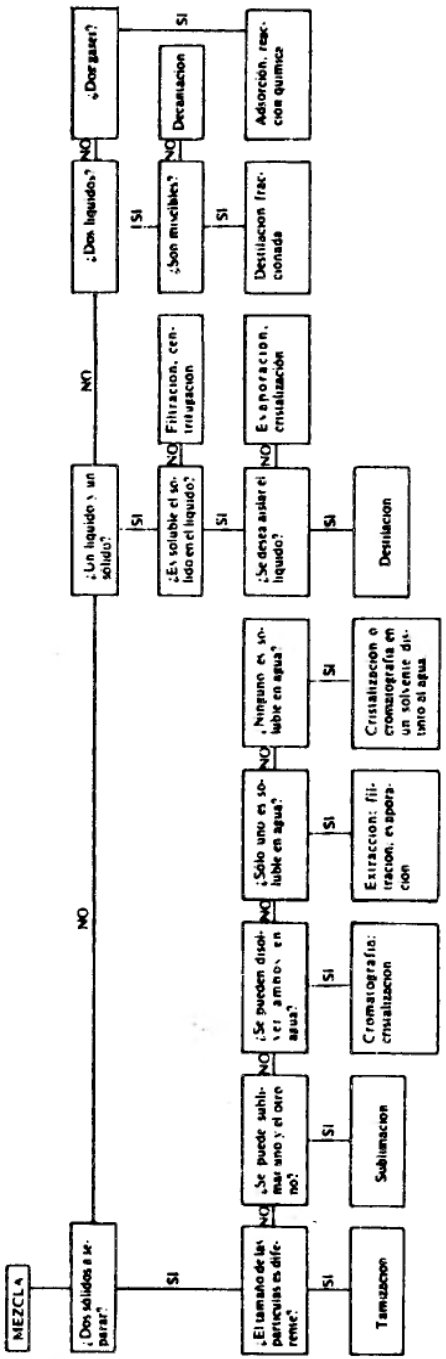
Cada una de las fases separadas puede estar formada por uno o varios componentes. En este segundo caso, la aplicación de métodos de fraccionamiento (destilación, cristalización) permitirá separar cada uno de ellos.



Analicemos en un ejemplo de la vida diaria el uso de métodos de separación. Al preparar café, utilizamos agua caliente para disolver algunas de las sustancias presentes en el café molido (no instantáneo), que se separan así de las que son insolubles. Luego filtramos, para separar la fase sólida (la borra) de la solución (el café).

El químico se encuentra continuamente con sistemas materiales a los que debe aplicar métodos de separación de fases o métodos de fraccionamiento, algunos de los cuales son tan comunes como los que se acaban de mencionar. Por ejemplo, decantación, centrifugación, destilación, cristalización, etc. Pero en determinados casos, la utilización de estos métodos no es suficiente, y entonces debe recurrir a otros más complicados, como por ejemplo la cristalización fraccionada, la destilación fraccionada o la cromatografía.

Una descripción detallada de los diferentes métodos de separación puede encontrarse en otros libros de texto. El diagrama de flujo que incluimos a continuación, aun cuando no es exhaustivo ni incluye todos los métodos de separación, puede servir de guía.



Una sustancia en un determinado estado de agregación constituye un sistema material homogéneo, no fraccionable, identificable por sus propiedades intensivas. Una sustancia está caracterizada por un conjunto de propiedades intensivas cuyos valores son constantes, siempre que se los determine en iguales condiciones experimentales. Por ejemplo, para el agua:

—temperatura de ebullición: 100°C a 1 atm
—densidad: 1,0 g cm^{-3} a 1 atm y 4°C
—temperatura de fusión: 0°C a 1 atm
—color: incolora

1.3 *Compuestos y sustancias simples*

Una vez aplicados ciertos métodos de separación a un determinado sistema, llegaremos a obtener las sustancias que lo componían inicialmente. ¿Será posible separar cada una de estas sustancias en otras? Es decir, ¿será posible obtener un cierto número de sustancias a partir de las cuales se pueden formar el resto de las sustancias conocidas? La respuesta a estas preguntas puede obtenerse mediante diversas experiencias: al calentar sustancias como el clorato de potasio o el óxido de sodio, se observa que se descomponen y dan lugar a otras sustancias; al hacer pasar corriente eléctrica por agua acidulada, se obtienen dos sustancias gaseosas. Por otra parte, si se recogen los gases producidos en la descomposición del agua en un recipiente en el que se hace saltar una chispa eléctrica, se forma de nuevo agua; si se ponen en contacto las sustancias cloro y cinc se forma una nueva sustancia (cloruro de cinc), con propiedades totalmente distintas de las iniciales. En estas dos últimas experiencias se ha sintetizado una sustancia a partir de otras. Podemos diferenciar entonces dos tipos de sustancias: aquellas que pueden ser descompuestas en otras se denominan compuestos o sustancias compuestas, mientras que aquellas que no pueden ser descompuestas se denominan sustancias simples o sustancias elementales.

Además podemos decir que un compuesto es una sustancia que puede sintetizarse a partir de otras; las sustancias simples, en cambio, no pueden sintetizarse a partir de otras sustancias.[4]

Son ejemplos de compuestos, sustancias tales como el óxido de calcio

[4] Descomposición: reacción por la cual a partir de una sustancia se obtienen otras (dos o más sustancias simples y/o compuestas).

Ejemplo: clorato (V) de potasio ⟶ cloruro de potasio + oxigeno

Descomposición total o análisis: reacción por la cual a partir de un compuesto se obtienen dos o más sustancias simples.

Ejemplo: agua ⟶ hidrógeno + oxigeno.

Síntesis: reacción por la cual dos o más sustancias simples originan un compuesto.

Ejemplo: nitrógeno + hidrógeno ⟶ amoniaco.

(cal), el agua, el propano, etc. Por su parte, el oro, el azufre, el calcio, el nitrógeno, el hierro son sustancias simples.

Esta clasificación operacional de sustancias, basada en la posibilidad o no de descomponerlas, será transformada en una definición conceptual al tratar el tema Teoría atómico-molecular.

Algunas sustancias simples pueden originar otras sustancias simples, diferentes de ellas. Decimos que son variedades alotrópicas o sustancias alótropas entre sí. Por ejemplo, el oxígeno y el ozono.

1.4 *Elementos*

Se denomina elemento al constituyente común a una sustancia simple, a sus variedades alotrópicas y a todas aquellas sustancias compuestas que por descomposición pueden originar dicha sustancia simple.

Esta definición de elemento será ampliada al tratar el tema Estructura atómica.

El elemento oxígeno forma la sustancia simple oxígeno (a temperatura ambiente) y la sustancia simple ozono (también gaseosa a temperatura ambiente); también está presente en sustancias compuestas tales como dióxido de silicio y agua.

Decimos que la sustancia simple oxígeno y la sustancia simple ozono están formadas por el elemento oxígeno. El dióxido de silicio está formado por el elemento silicio y el elemento oxígeno. Por descomposición total del dióxido de silicio se obtienen las sustancias simples oxígeno y silicio. El agua está formada por el elemento hidrógeno y el elemento oxígeno. Por descomposición del agua se obtienen las sustancias simples hidrógeno y oxígeno. El agua puede ser obtenida por síntesis a partir de las sustancias simples hidrógeno y oxígeno.

El elemento carbono está presente en dos sustancias simples, el grafito y el diamante, y en una enorme cantidad de compuestos, muchos de ellos biológicamente importantes, como los glúcidos, las proteínas, etcétera.

Existen 107 elementos conocidos que se agrupan en una tabla denominada Tabla Periódica. No todos los elementos forman sustancias simples estables. Algunas sustancias simples tienen existencia muy corta, los elementos que las constituyen se llaman elementos radiactivos.

La mayoría de las sustancias elementales son metales como el sodio, el oro, el mercurio. Solamente 22 elementos forman sustancias elementales que son no metálicas, como por ejemplo, el nitrógeno, el bromo, el azufre, el oxígeno, el carbono.

1.5 *Símbolos*

A todos los elementos se les ha asignado un símbolo químico constituido por 1 ó 2 letras, que permite su uso e identificación internacional. El símbolo proviene en la mayoría de los casos de la primera y segunda letra de su nombre en latín, como por ejemplo Ag: plata (argentum), K: potasio

(kalium), etc. Los últimos elementos descubiertos llevan nombres en honor a científicos ilustres o a lugares geográficos. Así, el fermio (Fm) proviene del nombre del físico italiano Enrico Fermi, el einstenio (Es) de Albert Einstein, el californio (Cf) de California, etc. Obsérvese que la segunda letra se escribe siempre en minúscula (cursiva o de imprenta) y la primera letra se debe escribir en mayúscula (de imprenta).

Es conveniente familiarizarse con los símbolos de los elementos de las dos primeras filas horizontales y las dos filas verticales en cada extremo de la Tabla Periódica. Por supuesto, no es necesario memorizarlos puesto que el uso frecuente ayudará a retenerlos.

1.6 *Composición de los sistemas materiales*

A los fines de un trabajo en el laboratorio o en una planta química, es sumamente importante conocer la composición de los sistemas materiales que se utilizan. Los métodos de separación de los componentes mencionados anteriormente son el primer paso para conocer el aspecto *cualitativo*, es decir, saber cuáles son los componentes del sistema en estudio.

Ahora bien, conociendo la masa total del sistema, una medida de la masa de cada componente en el mismo (gravimetría) nos informará sobre el aspecto *cuantitativo*. Por ejemplo, podemos indicar que una mezcla está formada por 100 g de cuarzo, 25 g de hierro y 125 g de arcilla. En general, resulta cómodo expresar estos datos en forma de porcentajes, en cuyo caso estamos indicando la *composición centesimal* del sistema, es decir, referida a 100 g de mezcla. En el ejemplo, tendremos 40% de cuarzo, 10% de hierro y 50% de arcilla.

En el caso de las soluciones, existen diversas formas de expresar su composición, ya sea utilizando la masa de cada componente, el volumen de los mismos o el de la solución. Este tema será estudiado en detalle más adelante, por lo tanto ahora sólo daremos algunos ejemplos.

Una solución acuosa al 20% m/V de cloruro de sodio tiene 20 g del sólido disueltos en 100 cm^3 de solución. Si en cambio el sistema en estudio está formado por 20 cm^3 del líquido A disueltos en 30 cm^3 del líquido B, siendo 50 cm^3 el volumen de la solución resultante, su composición centesimal en volumen será 40% V/V de A y 60% V/V de B.

En las sustancias compuestas también se utiliza la composición centesimal para indicar la relación en la que los elementos están presentes en ellas. Por ejemplo, si se determina que 0,560 g de un compuesto contienen 0,480 g de carbono y 0,080 g de hidrógeno, la composición centesimal será de 85,7% de C y 14,3% de H. Si la suma de los porcentajes de los elementos no da 100 (dejando de lado el error experimental), es porque existe otro u otros elementos cuya presencia habrá que determinar primero cualitativamente.

Antes de finalizar, analicemos un ejemplo de aplicación de lo que hemos visto hasta aquí.

Se tienen 25,0 g de azufre, 50,0 g de limaduras de hierro, 15,0 g de cuarzo y 50,0 cm^3 de agua contenidos en un recipiente.

a) ¿Por qué decimos que forman un sistema?
Porque es la parte del universo que nos interesa en este momento, y que estudiaremos.

b) ¿Cuáles son sus componentes?
Azufre (sustancia simple), hierro (sustancia simple), cuarzo (sustancia compuesta) y agua (sustancia compuesta).

c) Si necesitamos las limaduras de hierro para un experimento, ¿cómo podemos separarlas? ¿En qué nos basamos para hacerlo?
Con un imán podríamos sacar el hierro, basándonos en la propiedad física del hierro de ser atraído por un imán (magnetismo).

d) Si en el sistema hubiera 100 g de limaduras de hierro, ¿hubiésemos utilizado el mismo procedimiento? ¿Por qué?
Si, porque la capacidad de ser atraído por un imán es una propiedad intensiva, independiente de la masa de hierro.

e) ¿Cómo podríamos expresar cuantitativamente la composición del sistema original?
Considerando la densidad del agua igual a 1,00g cm^{-3}, la masa de agua es 50,0 g. La masa total será:
25,0 g de azufre + 50,0 g de limaduras de hierro + 15,0 g de cuarzo + 50,0 g de agua = 140 g.
Calculando los porcentajes, por ejemplo para el azufre, obtenemos:

$$140\ g \text{ ———— } 100\%$$
$$25{,}0\ g \text{ ———— } \frac{25{,}0\ g \times 100\%}{140\ g} = 17{,}9\%$$

Los otros porcentajes son: 35,7% de hierro, 10,7% de cuarzo y 35,7% de agua.

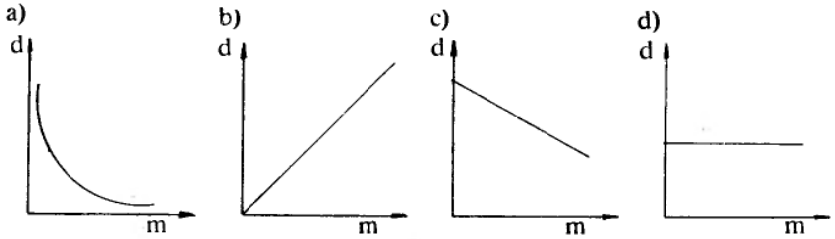
Guía de estudio

1. ¿Qué estudia la Química?
2. ¿En qué formas o estados se presenta la materia?
3. ¿Cuáles son los procesos que relacionan los diferentes estados de la materia?
4. ¿Qué transformaciones puede sufrir la materia?
5. ¿A qué llamamos sistema material?
6. ¿A qué se llama componentes de un sistema?
7. ¿Qué propiedades sirven para caracterizar e identificar los distintos componentes de un sistema?
8. ¿Cómo se define un sistema homogéneo?
9. ¿A qué se denomina sistema heterogéneo?
10. ¿Qué se entiende por fase de un sistema?
11. ¿Qué métodos se pueden aplicar para la separación de los componentes de un sistema?
12. ¿Cómo es posible decidir si un sistema material homogéno es una solución o una sustancia?
13. ¿Cómo se puede describir cuantitativamente la composición de un sistema?
14. ¿Qué criterio experimental aplicaría para saber si una sustancia es simple o compuesta?
15. Las sustancias compuestas, ¿están formadas por sustancias simples o por elementos?

Ejercitación

1. Determinar cuáles de estas características corresponden al estado gaseoso:
   a) Tiene volumen propio y adopta la forma del recipiente que lo contiene.
   b) No tiene forma propia y es incompresible.
   c) Tiene fluidez y es compresible.

2. ¿Cuál de los siguientes gráficos representa la densidad de una sustancia (a una dada temperatura) en función de su masa? Justificar.



3. Una pieza de oro de masa 12,82 g tiene un volumen de 0,663 cm^3. ¿Cuál es la densidad del oro? ¿Qué volumen ocuparán 200 mg de oro?

   R: d = 19,34 g cm^{-3}; V = 10,3 mm^3

4. Discutir si los siguientes sistemas son homogéneos o no:
   a) aire que respiramos
   b) carbón y kerosene
   c) leche
   d) agua potable
   e) agua destilada

5. ¿Cuáles de estas afirmaciones son correctas y cuáles no? Justificar.
   a) Un sistema con un solo componente debe ser homogéneo.
   b) Un sistema con dos componentes líquidos debe ser homogéneo.

   c) Un sistema con dos componentes gaseosos debe ser homogéneo.
   d) Un sistema con varios componentes distintos debe ser heterogéneo.
   e) El agua está formada por la sustancia oxígeno y la sustancia hidrógeno.
   f) Por descomposición del agua se obtiene el elemento oxígeno y el elemento hidrógeno.
   g) El óxido de sodio está formado por el elemento oxígeno y el elemento sodio.
   h) Cuando el elemento oxígeno reacciona con el elemento hierro se obtiene un óxido de hierro.
   i) Si se calienta una determinada cantidad de un líquido su volumen aumenta y en consecuencia aumenta su masa.

6. Las siguientes proposiciones se refieren a un sistema formado por 3 trozos de hielo flotando en una solución acuosa de cloruro de sodio. Marcar las correctas y justificar su elección.
   a) Es un sistema homogéneo.
   b) El sistema tiene 2 interfases.
   c) El sistema tiene 3 fases sólidas y una líquida.
   d) El sistema tiene 3 componentes.
   e) El sistema tiene 2 componentes.
   f) Los componentes se pueden separar por filtración.
   g) Los componentes se pueden separar por destilación.

7. Una sustancia blanca, cristalina, se descompone al ser calentada formando un gas incoloro y un sólido rojo, cada uno de los cuales se comporta como una sustancia. Solamente con lo dicho: ¿puede ser una sustancia simple el sólido original? ¿Puede ser una sustancia simple cualquiera de los productos finales? ¿Se puede asegurar que alguna de las sustancias mencionadas es una sustancia simple?

8. Dado el siguiente sistema: agua-aceite-cuarzo
   a) ¿Es homogéneo o heterogéneo?
   b) ¿Cuáles son sus componentes?
   c) ¿Cuántas fases hay y cuáles son?

9. Se tiene azúcar y sal (cloruro de sodio) disueltos en agua. Señalar las afirmaciones que son correctas:
   a) El peso específico es igual en todas las porciones del sistema.
   b) El sistema está constituido por más de una sustancia.
   c) El sistema tiene una sola fase a cualquier temperatura.

10. ¿Qué método o métodos se podrían emplear para separar cada uno de los componentes de los siguientes sistemas?
    a) cuarzo y sal
    b) agua y kerosene
    c) azúcar, agua y carbón
    d) sal, hielo y agua

11. Indicar cuáles de los siguientes sistemas son soluciones y cuáles sustancias:

a) agua salada
b) agua y alcohol
c) mercurio
d) óxido de plata
e) bromo líquido
f) vino filtrado

12. Indicar cuáles de los siguientes sistemas son sustancias simples y cuáles sustancias compuestas:

a) cloruro de sodio
b) oxígeno
c) agua
d) azufre
e) hierro
f) óxido de cinc

13. Las siguientes propiedades fueron determinadas para un trozo de hierro. Indicar con I las propiedades intensivas y con E las extensivas. Justificar.

—masa: 40 g – densidad: 7,8 g cm^{-3} – color: grisáceo brillante
—punto de fusión: 1535°C – volumen: 5,13 cm^3 – se oxida en presencia de aire húmedo – insoluble en agua

14. Dar un ejemplo de:

a) un sistema formado por 3 fases y 2 componentes
b) un sistema formado por 1 fase y 3 componentes

15. Calcular la composición centesimal para cada uno de los siguientes sistemas:

a) 20,0 g de carbón, 13,0 g de hierro y 25,0 g de aserrín
b) 8,00 g de sal, 20,0 ml de agua (d = 1,00 g cm^{-3}), 32,0 g de cobre
c) una sustancia formada por C, H y O, de la que se sabe que 0,600 g de muestra contienen 0,240 g de C y 0,0400 g de H
d) una sustancia formada por cloro y calcio, sabiendo que mCl/m Ca = 35,5/20,0.

R: a) % carbono = 34,5
% hierro = 22,4
% aserrín = 43,1

b) % sal = 13,3
% agua = 33,3
% cobre = 53,3

c) % carbono = 40,0
% hidrógeno = 6,67
% oxígeno = 53,3

d) % cloro = 64,0
% calcio = 36,0

16. Calcular la composición centesimal del siguiente sistema: 5,0 g de azufre, 18,0 g de arcilla, 0,120 g de cloruro de sodio y 100 g de agua.

R: % azufre = 4,1
% arcilla = 14,6
% cloruro de sodio = 0,097
% agua = 81

17. Se tiene una mezcla de cuatro sustancias A, B, C y D que presentan las siguientes propiedades.

A- sustancia sólida soluble en agua, insoluble en solvente orgánico,
B- sustancia sólida insoluble en agua, soluble en solvente orgánico,
C- sustancia sólida insoluble en agua y en un solvente orgánico,
D- líquido inmiscible en agua, miscible en un solvente orgánico, disuelve a B.

Hacer un esquema de un posible procedimiento a seguir para separar los componentes de la mezcla.

18. Calcular qué masa de cada componente hay en 30 g de una solución que tiene 70 % m/m de agua y 30 % m/m de etanol.

R: masa de agua = 21 g
masa de etanol = 9 g

19. ¿En qué masa de solución, que contiene 5,00 % m/m de azúcar y 95,0 % m/m de agua, hay 22,0 g de azúcar?

R: masa de solución = 440 g

20. ¿Qué masa de iodo se necesita disolver en 20,5 g de benceno para que la solución resultante sea 4,0 % m/m de iodo?

R: masa de iodo = 0,85 g

21. Un sistema heterogéneo contiene hierro, aceite y agua. La composición es: aceite 25 % m/m y agua 60 % m/m. Si se separa el aceite, ¿cuál es la composición del sistema resultante? ¿Cómo se podría proceder para separar el aceite?

R: % agua = 80
% hierro = 20

22. Un sistema heterogéneo está constituido por 4,00 % m/m de cobre, 18,0 % m/m de hierro y el resto de plomo. Partiendo de 30,0 g del sistema se eliminó parte del plomo hasta obtener un nuevo sistema con 30,6 % m/m de plomo. ¿Qué masa de plomo se eliminó?

R: masa de plomo = 20,5 g

23. Se trabaja con 200 g de un sistema que contiene 22 % m/m de carbón (en trozos), 4,0 % m/m de sal, 6,0 % m/m de azúcar, 8,0 % m/m de azufre y el resto de hierro. Primero se añade abundante agua y se filtra. Luego se retira el hierro. ¿Qué porcentaje de carbón hay en el residuo sólido? ¿Cuál es la masa del sistema final?

R: % carbón = 73
masa del sistema final (filtro) = 60 g

CAPÍTULO 2

TEORÍA ATÓMICO-MOLECULAR

A partir del siglo XVIII, la química se convirtió en una ciencia esencialmente experimental, dejando de lado las especulaciones filosóficas que la habían gobernado hasta esa época. De aquí en más las observaciones y las mediciones pasaron a constituir los puntos centrales del trabajo de laboratorio, permitiendo construir hipótesis de trabajo o modelos que explicaran el porqué de los datos obtenidos. Los estudios de diversos sistemas y en particular de los cambios en su masa produjeron importantes resultados.

2.1 *Leyes gravimétricas*

En la tabla 2.I indicamos los resultados experimentales obtenidos en un estudio realizado sobre la combinación de una sustancia de color gris metálico (hierro) con un gas incoloro (oxígeno).

Tabla 2.I

EXPERIMENTO	masa de hierro (g)	masa de oxígeno (g)	masa de producto (g)	suma de masas de hierro y oxígeno (g)
1	56	16	72	72
2	168	48	216	216
3	560	160	720	720
4	28	8,0	36	36

¿Se observa alguna regularidad entre los distintos resultados? ¿Hay alguna relación entre la masa de producto obtenida en cada experiencia y las masas de las sustancias que se combinan? ¿Son suficientes estos datos para establecer una generalización?

En la tabla 2.II podemos observar resultados experimentales análogos a los de la tabla 2.I, sólo que se refieren a la combinación de nitrógeno con oxígeno.

Tabla 2.II

EXPERIMENTO	masa de nitrógeno (g)	masa de oxígeno (g)	masa de producto (g)	suma de masas de nitrógeno y oxígeno (g)
1	28,0	48,0	76,0	76,0
2	14,0	24,0	38,0	38,0
3	70,0	120,0	190,0	190,0
4	7,0	12,0	19,0	19,0

¿Se observa alguna regularidad? ¿Es posible ahora una mayor generalización?

Antoine Lavoisier (1743-1794) se planteó interrogantes similares y fue el primer químico que, reconociendo la importancia de las mediciones precisas, las utilizó en forma sistemática como instrumento para demostrar sus teorías. Gracias a ello pudo dar forma a una ley que es base fundamental de la química, la Ley de la Conservación de la Masa, según la cual en las reacciones químicas la materia no se crea ni se destruye, sino que sólo cambia la naturaleza de las sustancias. Ahora bien, podríamos pensar, por ejemplo, que en la combustión de una vela hay pérdida de masa, pues luego de arder, su masa es menor que la inicial. Ciertamente hay pérdida (pero no destrucción de masa) por desprendimiento de los gases de la combustión. Por ello, para evitar ambigüedades, la ley de Lavoisier debe enunciarse de la siguiente manera:

> La masa total de un sistema cerrado se mantiene constante, independientemente de los cambios físicos o químicos que en él se produzcan.

Cabe destacar la importancia de hablar de un sistema cerrado.

A comienzos de este siglo se ha demostrado que durante las espectaculares reacciones de fusión nuclear que ocurren en el sol y otras estrellas, se destruyen cantidades de materia, apareciendo en su lugar enormes cantidades de energía. Esto sucede también en las explosiones atómicas y procesos similares. En estos cambios extraordinarios se puede medir la destrucción de materia. A sus expensas se crea energía. ¿Son entonces la materia y la energía partes de un todo? ¿Podemos plantear una conclusión más general?

Albert Einstein estudió este problema y descubrió la relación que rige la equivalencia entre masa y energía. La expresión matemática es:

$$\Delta E = c^2 . \Delta m$$

donde ΔE y Δm representan los cambios de energía y de masa respectivamente durante la transformación y c es la velocidad de la luz, cuyo valor es de 3.10^8 m s^{-1}. Así, la desaparición de 1,0 gramo de materia dará origen a 9.10^{20} ergios, o 9.10^{13} joules, o $2,1.10^{13}$ calorías. (NOTA: consultar las equivalencias de unidades entre los distintos sistemas en el apéndice correspondiente).

Esta energía liberada es suficiente para calentar 2.10^5 toneladas de agua desde 0°C hasta 100°C.

Materia y energía pueden interconvertirse. En los procesos químicos la cantidad de materia que se transforma en energía es tan pequeña que resulta imposible medir, con los instrumentos actuales, la variación de masa correspondiente.

Aceptada la ley de la conservación de la masa y sabiendo que las sustancias simples se combinan entre sí para formar compuestos con propiedades características, surgió otra pregunta: ¿se combinan las sustancias simples en cualquier proporción o lo hacen en una proporción que es siempre la misma para un determinado compuesto?

Los químicos mantuvieron violentas discusiones alrededor de esta pregunta. Los protagonistas de estas discusiones, durante 8 años, fueron Berthollet (1748-1822) y Proust (1754-1826). El primero sostenía que un par de sustancias simples se podían combinar en cualquier proporción para formar un compuesto, mientras que Proust defendía la idea de composición fija de los compuestos, es decir que las sustancias simples se combinan en proporción constante para formar determinada sustancia compuesta, independientemente de las proporciones en que se mezclen los reactivos. Si hay demasiada cantidad de una de las sustancias en la mezcla, parte de ella permanecerá sin reaccionar.

Para probar su teoría, Proust siguió un método semejante al de Lavoisier: realizó una serie de cuidadosas experiencias en las que sintetizó compuestos. Sus resultados fueron similares a los registrados en las tablas 2.III y 2.IV.

Tabla 2.III

EXPERIMENTO	masa de hierro (g)	masa de oxígeno (g)	masa de producto (g)	$\frac{\text{m hierro (g)}}{\text{m oxígeno (g)}}$
1	56	16	72	3,5
2	168	48	216	3,5
3	560	160	720	3,5
4	28	8,0	36	3,5

Tabla 2.IV

EXPERIMENTO	masa de nitrógeno (g)	masa de oxígeno (g)	masa de producto (g)	$\frac{\text{m nitrógeno (g)}}{\text{m oxígeno (g)}}$
1	28,0	48,0	76,0	0,583
2	14,0	24,0	38,0	0,583
3	70,0	120,0	190,0	0,583
4	7,0	12,0	19,0	0,583

Por ejemplo, en la tabla 2.III se tienen distintas masas de un compuesto que contiene hierro y oxígeno. ¿Hay alguna regularidad en la última columna? ¿Sucede lo mismo en la columna análoga de la tabla 2.IV?

Proust escribía en 1799: "Reconozcamos, por tanto, que las propiedades de los verdaderos compuestos son tan invariables como la proporción entre sus constituyentes [...] No se ha observado todavía ninguna diferencia entre los óxidos de hierro del Sur y los del Norte. El cinabrio del Japón está constituido por las mismas proporciones que el de España [...]" La exacta dimensión de Bertholet como científico honestamente interesado en la búsqueda de la verdad se demostró cuando después de considerar las pruebas de Proust admitió su error y aceptó la conclusión de Proust de que la composición de los compuestos no cambia. Debemos hacer notar que existen ciertas sustancias sólidas que, a causa de defectos en la estructura cristalina, no tienen siempre la misma composición. Un ejemplo de ellas es el sulfuro de cobre (I). Este tipo de sustancias se denomina "sólidos no estequiométricos o berthólidos" en recuerdo de Bertholet.

En resumen, podemos enunciar la *ley de las proporciones constantes* o ley de Proust de la siguiente manera:

> Cuando dos o más sustancias simples se combinan para dar un compuesto definido, lo hacen siempre en una relación constante de masas.

Como consecuencia de esta ley, podemos definir un compuesto como una sustancia formada por dos o más elementos combinados en proporciones de masas fijas y características, a diferencia de lo que ocurre en una mezcla, donde la composición es variable.

A una determinada sustancia le corresponde una determinada composición fija. La recíproca no es cierta ya que dos o más sustancias pueden tener la misma composición. Por ejemplo, el etino está formado por 92,3% de C y 7,7% de H y el benceno también. Cuando dos o más muestras tienen la misma composición podemos afirmar que pueden corresponder a la misma sustancia. Si sus composiciones son diferentes podemos asegurar que se trata de sustancias distintas.

Entre 1792 y 1802 el químico alemán B. Richter realizó estudios que lo llevaron a enunciar la *ley de las proporciones equivalentes*, según la cual las mismas cantidades relativas de dos elementos que se combinan entre sí, se combinan también con un tercer elemento. Por ejemplo, sabiendo que 1 g de hidrógeno se combina con 3 g de carbono para formar metano y también que 1 g de hidrógeno se combina con 8 g de oxígeno para formar agua, la ley de Richter establece que al combinarse el carbono con el oxígeno lo hará en la proporción de masa de 3 a 8.

Esta ley presentaba una "falla", debido a que muchos elementos se combinan en varias proporciones diferentes, razón por la cual no fue tomada inicialmente en cuenta por sus contemporáneos.

Las leyes gravimétricas vistas son generalizaciones que surgen de un gran número de hechos experimentales. ¿Cómo se explican?

Una teoría satisfactoria debe explicarlas sin entrar en contradicción con hechos conocidos y debe permitir predicciones que puedan ser verifi-

das. Estas condiciones fueron cumplidas por la llamada teoría atómica, enunciada por John Dalton a principios del siglo XIX.

Dalton desarrolló un modelo respecto de la naturaleza íntima de la materia, para explicar los hechos conocidos en su momento (entre ellos la ley de conservación de la masa y la ley de la composición constante) y pudo predecir la ley de las proporciones múltiples (llamada ley de Dalton).

La idea de que la materia es discontinua, es decir que está formada por partículas pequeñas (átomos) es bastante antigua y se remonta a 400 años antes de Cristo. Esta idea ya aparece en los escritos de algunos filósofos griegos como Leucipo y Demócrito. Pero hasta el siglo XIX el concepto de la naturaleza corpuscular de la materia era intuitivo, no tenía fundamentos experimentales.

El atomismo careció de valor científico hasta que John Dalton retomó las ideas de Demócrito y las fundamentó experimentalmente.

2.2 *Teoría de Dalton*

La relación entre los conceptos elemento químico y átomo fue propuesta por el químico inglés John Dalton, en su tratado *Nuevo sistema de la filosofía química*, publicado entre 1808 y 1810.

Dalton tomó como punto de partida una serie de evidencias experimentales conocidas en su época:

- Las sustancias elementales no pueden descomponerse.
- Las sustancias, simples o compuestas, tienen siempre las mismas propiedades características.
- Los elementos no desaparecen al formarse un compuesto, pues se pueden recuperar por descomposición de éste.
- La masa se conserva en las reacciones químicas (Lavoisier).
- La proporción de los elementos que forman un compuesto es constante (Proust).

Para explicar estos hechos, propuso las siguiente hipótesis:

- La materia es discontinua; está formada por átomos que son partículas indivisibles.
- Todos los átomos de un mismo elemento son iguales, tienen la misma masa, y átomos de diferentes elementos difieren en su masa.
- Los átomos de diferentes elementos se combinan para formar "átomos compuestos".
- Los cambios químicos son cambios en las combinaciones de los átomos entre sí, los átomos no se crean ni se destruyen.
- Los átomos que se combinan para formar un compuesto lo hacen siempre en la misma proporción, es decir que todos los "átomos compuestos" de una sustancia son iguales.

¿Por qué se considera a Dalton el padre de la teoría atómica, si 2000 años atrás los filósofos griegos ya hablaban de átomos, y un siglo y medio

antes de Dalton científicos como Boyle y Newton ya habían usado la descripción corpuscular de la materia?

La contribución de Dalton no fue proponer una idea asombrosamente original, sino formular claramente una serie de hipótesis sobre la naturaleza de los átomos que señalaban la masa como una de sus propiedades fundamentales, y preocuparse por probar tales ideas mediante experimentos cuantitativos.

Explicación de las leyes gravimétricas según la teoría de Dalton

Puesto que una reacción química no es otra cosa que una redistribución de átomos, y dado que la masa de los átomos es constante, entonces la masa inicial de un sistema (reactivos) será igual a la masa final (productos).

Por ejemplo, 100 átomos de carbono y 60 átomos de oxígeno se tratan a 1000 °C de tal forma que se combinan 60 átomos de carbono con 60 átomos de oxígeno formando 60 "átomos compuestos" de monóxido de carbono. Ahora tenemos en el producto 60 átomos de carbono combinados con 60 átomos de oxígeno y además 40 átomos de carbono sin combinar. Sumando, obtenemos el número total de átomos al final, que es igual al número inicial: 100 átomos de carbono y 60 de oxígeno.

Dado que la masa de cada átomo se supone constante, la masa total del sistema permanece constante durante el cambio (ley de conservación de la masa).

Veamos cómo se explica la composición constante de los compuestos. Si tomamos el caso del agua, la proporción en masa del oxígeno y del hidrógeno es de 8 a 1 (8 g de oxígeno se combinan con 1 g de hidrógeno). Si suponemos que todos los átomos de oxígeno son iguales, que todos los átomos de hidrógeno son iguales y que todos los "átomos compuestos" de agua son también iguales entre sí, entonces la explicación a la constancia de la proporción 8:1 es que ésta es justamente la relación entre la masa de oxígeno y de hidrógeno en cada "átomo compuesto" de agua. Si además supusiéramos que en el "átomo compuesto" de agua hay un átomo de cada elemento, entonces podríamos también afirmar que la relación 8:1 es la relación entre la masa de un átomo de oxígeno y la masa de un átomo de hidrógeno.

Ley de las proporciones múltiples

El gran éxito de la teoría de Dalton, que hizo que se la aceptara rápidamente, fue la predicción de la ley de las proporciones múltiples, que había pasado inadvertida hasta ese momento y que fue demostrada experimentalmente solo después de que Dalton presentara sus hipótesis. En efecto, si aceptamos que la formación de compuestos implica la combinación de átomos, cada uno con su masa característica, entonces necesariamente

se deduce que si dos elementos A y B se combinan para formar dos compuestos diferentes, lo harán en proporciones distintas, por ejemplo:

— 1 átomo de A con 1 átomo de B en un compuesto.

— 1 átomo de A con 2 átomos de B en el otro.

Pero, además, si determinamos la masa de B que se combina con la misma masa de A en uno y otro compuesto, obtendremos en el segundo caso el doble que en el primero, es decir una relación de 2 a 1.

Este tipo de deducción fue confirmado experimentalmente por Dalton, al estudiar los óxidos de carbono y de nitrógeno y se conoce como ***ley de las proporciones múltiples:***

> Si dos sustancias simples se combinan para formar más de un compuesto, las diferentes masas de una de ellas que se combinan con la misma masa de la otra están en una relación que puede ser expresada por números enteros y pequeños (dígitos).

Una revisión a la literatura química mostró que esta ley pudo haberse descubierto antes, pues se disponía de una gran cantidad de datos experimentales; sin embargo, la simplicidad de las relaciones entre ellos permaneció oculta hasta que las ideas de Dalton dieron una razón para buscarlas. La tabla 2.V indica resultados experimentales obtenidos al combinar hierro con oxígeno. Comparando con los valores indicados en la tabla 2.III, ¿podemos afirmar que se trata de compuestos diferentes? Sí.

Tabla 2.V

EXPERIMENTO	masa de hierro (g)	masa de oxigeno (g)	masa de producto (g)	$\frac{\text{m hierro (g)}}{\text{m oxígeno (g)}}$
1	56	24	80	2,3
2	14	6,0	20	2,3
3	112	48	160	2,3
4	11,2	4,8	16,0	2,3

De acuerdo con la ley de Proust, los valores indicados en la última columna nos permiten hacer esa afirmación. Estamos pues en presencia de dos compuestos diferentes formados por hierro y oxígeno. Si relacionamos la masa de hierro por gramo de oxígeno en el primer compuesto (última columna de la tabla 2.III) con la correspondiente al segundo compuesto (última columna de la tabla 2.V), obtenemos:

$\frac{3,5}{2,3} = 1,5 = \frac{3}{2}$, es decir, relación entre dígitos (indicada en la ley de Dalton).

Veamos cómo podemos verificar esta misma ley utilizando datos de composición centesimal de dos compuestos formados por cloro y oxígeno.

Tabla 2.VI

	% Cl	% O
Compuesto I	59,66	40,34
Compuesto II	52,59	47,41

¿Qué masa de cloro se combina con 1,000 g de oxígeno en el compuesto I? Utilizando los datos podemos indicar:

$$\frac{59,66}{40,34} = \frac{x}{1,000} \qquad x = m_{Cl,O} = 1,479\ g$$

¿Y en el compuesto II, qué masa de cloro se combina con 1,000 g de oxígeno? Un cálculo similar al anterior nos da la respuesta:

$$\frac{52,59}{47,41} = \frac{x'}{1,000} \qquad x' = m'_{Cl,O} = 1,109\ g$$

La ley de Dalton nos dice que la relación entre $m_{Cl,O}$ y $m'_{Cl,O}$ es decir, las masas de cloro que se combinan con una misma masa de oxígeno (en este caso 1,000 g) en los compuestos I y II deben estar en una relación de números enteros y pequeños. ¿Se cumple esto?

$$\frac{m_{Cl,O}}{m'_{Cl,O}} = \frac{1,479}{1,109} = 1,\hat{3} = 1\frac{1}{3} = \frac{4}{3}$$

Evidentemente, si hubiésemos usado las relaciones inversas, analizando la relación entre las masas de oxigeno que se combinan con una misma masa de cloro en los compuestos I y II, hubiésemos obtenido la relación $\frac{m_{O,Cl}}{m'_{O,Cl}} = \frac{3}{4}$

Veamos a continuación un ejemplo, que nos va a permitir ejercitar los conocimientos relativos a las leyes ya vistas.

Ejemplo 1:

El cuadro expresa los resultados que se obtienen al hacer reaccionar diferentes cantidades de oxígeno y cadmio en un recipiente cerrado, para dar siempre el mismo compuesto.

EXPE-RIENCIA	masa de oxígeno (g)	masa de cadmio (g)	masa total del sistema al final de la reacción (g)	masa de compuesto formado (g)
1	8,00	56,0		64,0
2		14,00		14,00
3	20,0	28,0		
4	20,0		90,0	

Suponer que en los experimentos 2, 3, y 4 uno de los reactivos se consume completamente, mientras que el otro puede estar en exceso, es decir que al final de la reacción puede quedar una parte sin consumir. Completar el cuadro indicando en cada uno de los casilleros en blanco el dato numérico faltante y a su lado la ley gravimétrica aplicada o verificada en el cálculo.

Supongamos que en la experiencia 1 ningún reactivo está en exceso, y por lo tanto la masa total del sistema final debe coincidir con la masa de compuesto formado: 64,0 g; la ley que aplicamos es la ley de Lavoisier, es decir:

EXPE-RIENCIA	masa de oxígeno (g)	masa de cadmio (g)	masa total del sistema al final de la reacción (g)	masa de compuesto formado (g)
1	8,00	56,0	*64,0 Lavoisier*	64,0

En la experiencia 2, vemos que la masa de compuesto formada es 14,00 g, pero la masa de cadmio inicial es 14,00 g, por lo que evidentemente este reactivo está en exceso. Para saber qué masa de oxigeno está presente en los 14,00 g de compuesto, utilizamos los datos de la experiencia 1:

64,0 g compuesto ——— 8,00 g oxígeno

14,00 g compuesto ——— x = $\frac{14,00\ g \cdot 8,00\ g}{64,0\ g}$ = 1,75 g oxígeno

Esto puede hacerse aplicando la ley de Proust, pues la relación entre la masa de oxígeno y la de cadmio no depende de la cantidad de compuesto formado. Los 14,00 g de compuesto están así formados por 1,75 g de oxígeno y 12,25 g de cadmio. El sistema final estará pues formado por 14,00 g de compuesto y el exceso de cadmio, 1,75 g que no reaccionó. La masa total del sistema será 15,75 g.

EXPE-RIENCIA	masa de oxígeno (g)	masa de cadmio (g)	masa total del sistema al final de la reacción (g)	masa de compuesto formada (g)
2	*1,75 Proust*	14,00	*15,75 Lavoisier*	14,00

En la experiencia 3 tenemos como dato las masas de oxígeno y de cadmio, pero alguno de ellos puede estar en exceso. La relación entre las masas de cadmio y oxígeno en el compuesto es:

$$\frac{56{,}0 \text{ g cadmio}}{8{,}00 \text{ g oxígeno}} = \frac{7{,}00}{1{,}00}$$

pero en la experiencia 3 la relación entre las masas de reactivos es:

$$\frac{28{,}0 \text{ g cadmio}}{20{,}00 \text{ g oxígeno}} = \frac{7{,}00}{5{,}00}$$

Es evidente que en este sistema inicial hay oxígeno en exceso, por lo tanto debemos calcular qué masa de oxígeno será usada para formar el compuesto. Aplicando la ley de Proust:

7,00 g cadmio ——— 1,00 g oxígeno

28,0 g cadmio ——— $x = \frac{28{,}0 \text{ g} \cdot 1{,}00 \text{ g}}{7{,}00 \text{ g}} = 4{,}00$ g oxígeno

Sobran 20,0 − 4,00 g = 16,0 g de oxígeno; la masa del compuesto formado será: 28,0 g + 4,00 g = 32,0 g, pero la masa total del sistema será: 28,0 + 20,0 g = 48,0 g (aplicando la ley de Lavoisier).

EXPERIENCIA	masa de oxígeno (g)	masa de cadmio (g)	masa total del sistema (g)	masa del compuesto (g)
3	20,0	28,0	*48,0 Lavoisier*	*32,0 Proust*

En el experimento 4 vemos que la masa total del sistema es 90,0 g y que la masa de oxígeno en el sistema inicial es 20,0 g. Por la ley de Lavoisier, la masa inicial de cadmio debe ser 70,0 g. Pero, para calcular la masa de compuesto, aplicamos la ley de Proust.

La relación, ya vista, correspondiente al compuesto que se está analizando es:

$$\frac{m_{cadmio}}{m_{oxígeno}} = \frac{7{,}00}{1{,}00}$$

Si tenemos 70,0 g de cadmio y 20,0 g de oxígeno, la relación en el experimento 4 será:

$$\frac{70{,}0 \text{ g cadmio}}{20{,}0 \text{ g oxígeno}} = \frac{7{,}00}{2{,}00}$$

Vemos que nuevamente el oxígeno está en exceso; la cantidad que reacciona es:

7,00 g cadmio ——— 1,00 g oxígeno

70,0 g cadmio ——— $x = \frac{70{,}0 \text{ g} \cdot 1{,}00 \text{ g}}{7{,}00 \text{ g}} = 10{,}00$ g oxígeno

y la masa de compuesto formado será:

70,0 g + 10,0 g = 80,0 g

EXPERIENCIA	masa de oxígeno (g)	masa de cadmio (g)	masa total del sistema (g)	masa de compuesto (g)
4	20,0	*70,0 Lavoisier*	90,0	*80,0 Proust*

Resolvamos otro ejemplo:

Ejemplo 2:

Dos sustancias simples, A y B, se combinan para dar el compuesto C, siendo $\frac{m_A}{m_B} = 0{,}2450$. Si se ponen en contacto 8,024 g de A con 42,00 g de B y se produce la reacción, ¿Las siguientes proposiciones son correctas? Justificar.

a) Quedó exceso de A sin reaccionar

b) Ambas sustancias (A y B) reaccionan totalmente

$\frac{m_A}{m_B} = 0{,}2450 \therefore$ 0,2450 g de A se combinan con 1,00 g de B para dar C

Como:

1,0000 g B ——— 0,2450 g A

42,00 g B ——— x = 10,29 g A

Para que reaccionen 42,00 g de B se necesitan 10,29 g de A, pero en el sistema inicial sólo hay 8,024 g de A, por lo tanto B está en exceso.

0,2450 g A ——— 1,0000 g B

8,024 g A ——— x = 32,75 g B

42,00 g B − 32,75 g B = 9,25 g B (en exceso)

Masa del compuesto C formado: 8,024 g + 32,75 g = 40,77 g

SISTEMA INICIAL — SISTEMA FINAL

Por lo tanto, ambas proposiciones son falsas.

Los postulados de la teoría de Dalton permitieron explicar las regularidades observadas y aun predecir otras. Pero Dalton fue más lejos aún, como ya insinuamos al comentar la explicación de la ley de Proust. Si bien comprendía que no podía medir la masa de átomos aislados, el considerar que las proporciones entre las masas de elementos que se combinan corresponden a las relaciones entre las masas de los átomos individuales lo llevó a pensar que podría determinar masas relativas de átomos individuales tomando a uno como patrón. El elegido por Dalton fue el hidrógeno, pues sus átomos eran los más livianos que se conocían y entonces tomó la masa del átomo de hidrógeno como unidad.

Es muy importante aclarar aquí que este valor (1) no tiene unidades, y que de ninguna manera significa que la masa de un átomo de hidrógeno sea 1 g (respuesta escuchada frecuentemente por parte de alumnos frente a la pregunta de cuál es la masa de un átomo de hidrógeno). El verdadero valor de la masa de un átomo de hidrógeno se verá más adelante en este texto.

Dalton enfrentó un grave problema experimental: aunque conocía la composición gravimétrica de muchos compuestos, no disponía de datos experimentales sobre las relaciones atómicas en ellos. Por ejemplo, sabía que 8 partes en masa de oxígeno se combinaban con 1 parte en masa de hidrógeno para formar agua, pero no sabía si el "átomo compuesto" de agua contenía un átomo de cada elemento, o dos de hidrógeno por cada uno de oxígeno, o a la inversa.

En el primer caso, (un átomo de cada elemento) la relación $\frac{\text{m oxígeno}}{\text{m hidrógeno}} = \frac{8}{1}$

indicaba que la masa atómica relativa del oxígeno era 8, es decir, que un átomo de oxígeno era 8 veces más pesado que uno de hidrógeno. Pero si el "átomo compuesto" de agua contenía dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno, entonces resultaba:

$$\frac{\text{m oxígeno}}{\text{m hidrógeno}} = \frac{8}{1} = \frac{\text{m de un átomo de oxígeno}}{2 \,.\, \text{m de un átomo de hidrógeno}}$$

y en consecuencia la masa atómica relativa del oxígeno sería 16.

Es decir, que para determinar con seguridad las masas atómicas relativas era necesario conocer el número de átomos de cada elemento que se combinaba para formar el "átomo compuesto" de la sustancia en estudio. Era necesario conocer la fórmula de dicha sustancia.

La solución que adoptó Dalton para resolver este dilema fue arbitraria, pero se utiliza con frecuencia en las investigaciones científicas: hacer la conjetura más simple. El esquema adoptado fue que,si sólo se conociera un único compuesto de los elementos A y B, su "átomo compuesto" sería AB. La fórmula asignada al agua fue entonces HO.

Si se encontraran dos compuestos diferentes, con los mismos elementos, según Dalton las relaciones atómicas más sencillas posibles serían: AB y AB_2 o AB y A_2B.

La carencia de una sólida base experimental fue un problema de difícil solución para Dalton.

La regla de máxima simplicidad que adoptó era arbitraria. Al aplicarla, cometió errores en las fórmulas que atribuyó a muchos compuestos y, consecuentemente, en las masas atómicas relativas que de ellas dedujo.

Los trabajos de Gay-Lussac, publicados en 1808, ofrecieron una base para resolver el dilema de Dalton. Estos trabajos se referían a reacciones entre sustancias gaseosas, por lo cual nos detendremos ahora para estudiar el comportamiento de los gases y luego retomaremos el problema de Dalton relativo a las fórmulas de compuestos y a las masas atómicas relativas de los elementos.

Es conveniente aclarar que las leyes relativas al comportamiento de los gases ya eran conocidas en la época de Dalton.

2.3 *Comportamiento de los gases: leyes de los gases*

Todos hemos realizado repetidas veces la experiencia de inflar un globo. El aire que introducimos a través del orificio provoca que el globo se infle y que su superficie se estire hasta un cierto límite que es, por supuesto, el de la explosión del globo.

¿Qué estuvimos haciendo en el sistema? Introdujimos aire y el sistema respondió a esa perturbación variando su masa, presión y volumen. Esto nos indica que tenemos por lo menos tres variables que deben estar de alguna manera interrelacionadas y que determinan el estado del sistema.

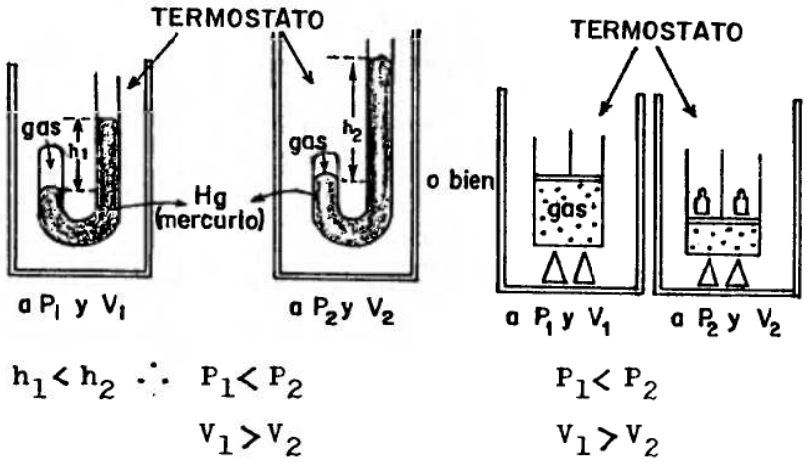
Pensemos ahora qué pasa si medimos la presión de un neumático antes de haber puesto en marcha el coche, y luego de recorrer 100 km volvemos a medir la presión de la misma goma. La masa no ha variado, pero sí lo ha hecho la presión. Hay pues otro factor que influye en el estado del sistema y a poco que indaguemos descubriremos que se trata de la temperatura.

Con tantas variables en juego (masa, volumen, presión y temperatura), se deben diseñar cuidadosamente las experiencias que se realicen para extraer conclusiones válidas acerca del comportamiento de un gas.

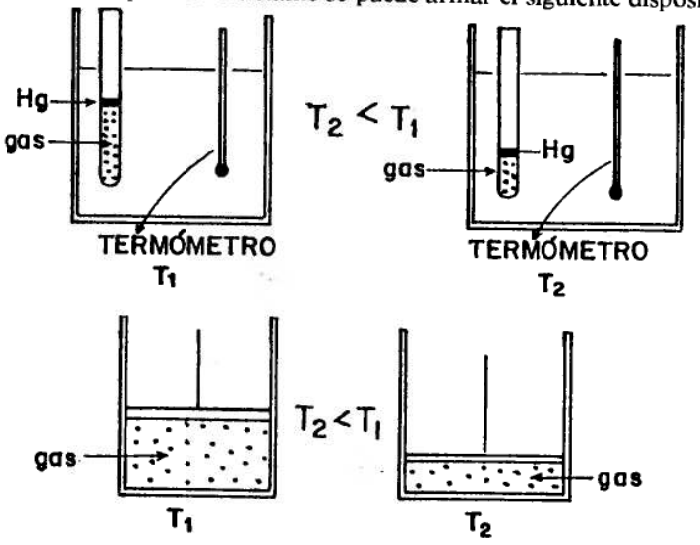
Para realizar experimentos con gases, puede utilizarse un cilindro graduado y cerrado con un pistón al que se le pueden adosar pesas, un baño

de temperatura constante regulable, una balanza, un medidor de presión (manómetro) y tubos con diferentes gases, por ejemplo, nitrógeno e hidrógeno.

Para estudiar la relación entre la presión y el volumen de una masa gaseosa a temperatura constante se puede utilizar también un tubo en U, cerrado en un extremo, conteniendo el gas en estudio y mercurio, y sumergido en un baño termostático. Ambos dispositivos están esquematizados en el siguiente dibujo:



Para estudiar la relación entre el volumen y la temperatura de una masa gaseosa a presión constante se puede armar el siguiente dispositivo:



Ley de Boyle-Mariotte

La relación matemática que existe entre la presión y el volumen de una masa fija de gas a temperatura constante fue descubierta por Robert Boyle en 1662. Para comprender esta relación, analicemos algunos de los datos de la tabla 2.VII, obtenidos con diversos gases, que indican el volumen ocupado a diferentes presiones por el gas, manteniendo fijas la masa del gas y la temperatura (transformaciones isotérmicas).

Tabla 2.VII

GAS	m (g)	V (dm^3)	P (atm)	t (°C)
nitrógeno	28,0	24,60	1,00	27,0
	28,0	49,20	0,50	27,0
	14,0	49,20	0,25	27,0
		24,60	0,50	27,0
		12,30	1,00	27,0
		6,15	2,00	27,0
		3,07	4,00	27,0
		11,20	1,00	0,0
		11,60	1,00	10,0
		12,01	1,00	20,0
		12,40	1,00	30,0
		12,83	1,00	40,0
		22,40	1,00	273,0
hidrógeno	2,0	98,40	0,25	27,0
		49,20	0,50	27,0
		24,60	1,00	27,0
		12,30	2,00	27,0
		6,15	4,00	27,0
		44,80	0,50	0,0
		22,40	1,00	0,0
		11,20	2,00	0,0
		5,60	4,00	0,0
		23,20	1,00	10,0
		24,03	1,00	20,0
		24,80	1,00	30,0
		25,70	1,00	40,0
		44,80	1,00	273,0
oxígeno	2,0	3,07	0,50	27,0
		1,54	1,00	27,0
		0,77	2,00	27,0
		0,38	4,00	27,0
		1,40	1,00	0,0
		1,50	1,00	20,0
		1,60	1,00	40,0
		2,80	1,00	273,0

Frecuentemente, al estudiar datos numéricos provenientes de experiencias, y para descubrir relaciones entre ellos, resulta útil graficar dichos valores en un sistema de coordenadas cartesianas.

Si lo hacemos tomando los valores de la tabla 2.VII correspondientes a 14,0 g de nitrógeno a 27°C, obtenemos:

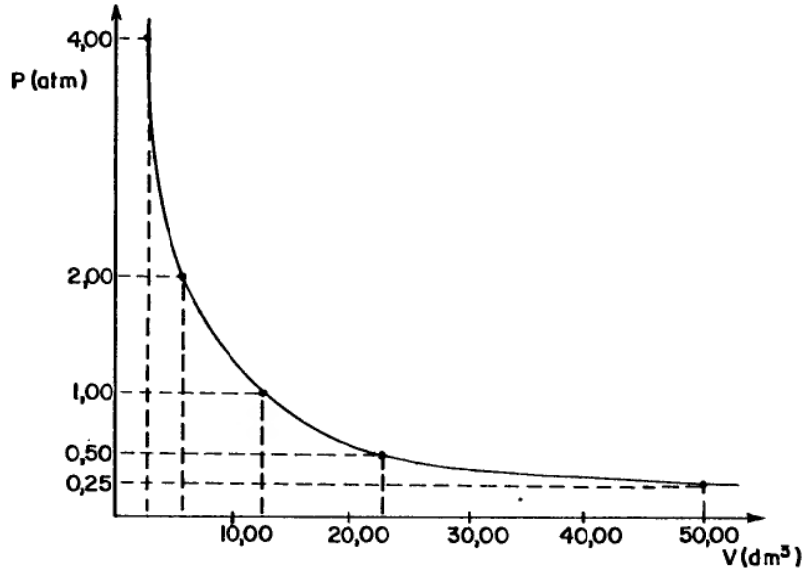


Figura 2.1

Curvas similares (hipérbola equilátera) pueden obtenerse para otras masas fijas de cualquier gas, a temperatura constante. La ecuación algebraica que corresponde a esta curva tiene la forma x.y = cte., de donde podemos deducir que para una masa fija de gas a temperatura constante, P.V = cte., que es la expresión matemática de la ley de Boyle-Mariotte.

El volumen ocupado por una determinada masa de gas, a temperatura constante, es inversamente proporcional a la presión y viceversa.

$$P.V = k\ (m,t)$$

donde k (m,t) indica la constante de proporcionalidad a masa fija de gas y temperatura constante.

Si en lugar de representar la presión en función del volumen, graficamos el producto de presión y volumen como función de la presión (o del volumen), obtendremos una línea recta de pendiente cero (paralela al eje de abscisas).

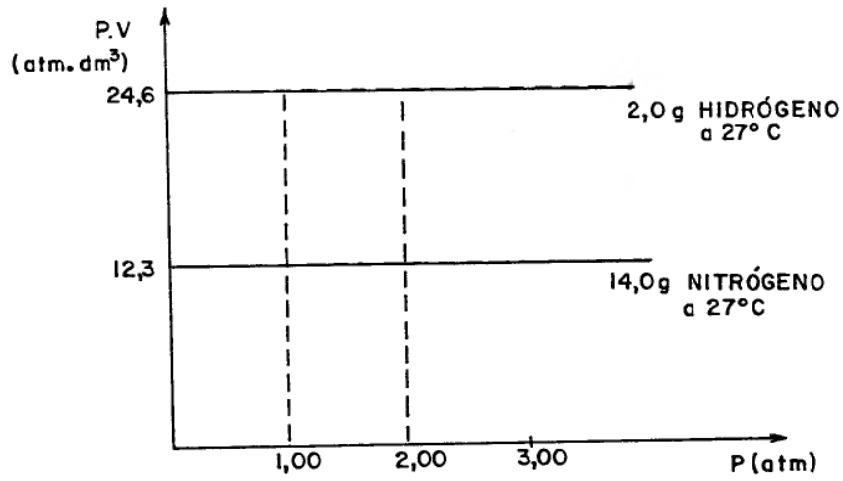


Figura 2.2

Esta forma de representación nos permite detectar con mayor facilidad cualquier desviación respecto del comportamiento predicho por la ley de Boyle-Mariotte.

Debemos indicar que la ley de Boyle-Mariotte no se cumple para todos los gases en cualquier condición de presión y temperatura. Cuanto mayor es la temperatura y menor es la presión, tanto más próximo a la ley de Boyle-Mariotte es el comportamiento de una masa gaseosa.

Usando los datos de la tabla 2.VII trataremos de calcular el volumen de 2,0 g de oxígeno a 27°C, cuando su presión es de 2.280 mm Hg.

Según la ley de Boyle-Mariotte: $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$

De la tabla extraemos, por ejemplo: $P_1 = 1{,}0$ atm
$V_1 = 1{,}54$ dm³

sabemos que: 760 mm Hg = 1,0 atm ∴ 2.280 mm Hg = 3,0 atm = P_2

Por lo tanto:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{P_2} = \frac{1{,}0 \text{ atm} \cdot 1{,}54 \text{ dm}^3}{3{,}0 \text{ atm}} = 0{,}51 \text{ dm}^3$$

Las leyes de Charles y Gay-Lussac

Los datos de la tabla 2.VII nos permitirán también analizar la relación entre el volumen de una cierta masa de gas y su temperatura, a presión constante (transformaciones isobáricas).

Si representamos V = f(t) para 14,0 g de nitrógeno a P = 1,00 atm, obtendremos:

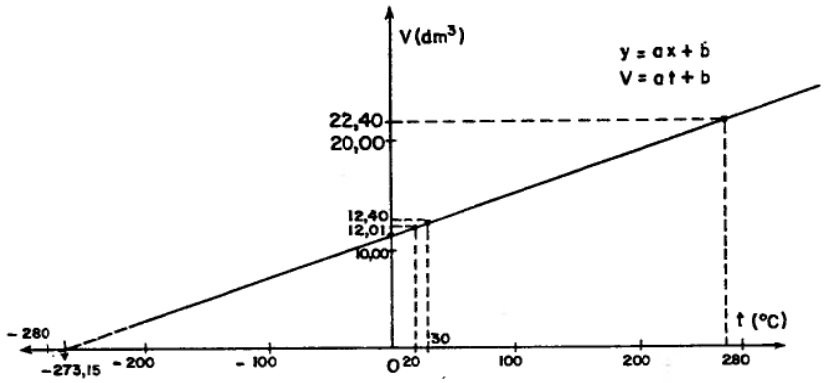


Figura 2.3

Vemos que el volumen del gas aumenta linealmente con la temperatura. Resultados análogos se obtendrán al estudiar los datos correspondientes a otros gases. Extrapolando la recta hasta V = 0, obtendremos en el eje de abscisas un valor de −273,15°C.

Representemos el volumen del 2,0 g de hidrógeno a 2,00 atm, en función de la temperatura:

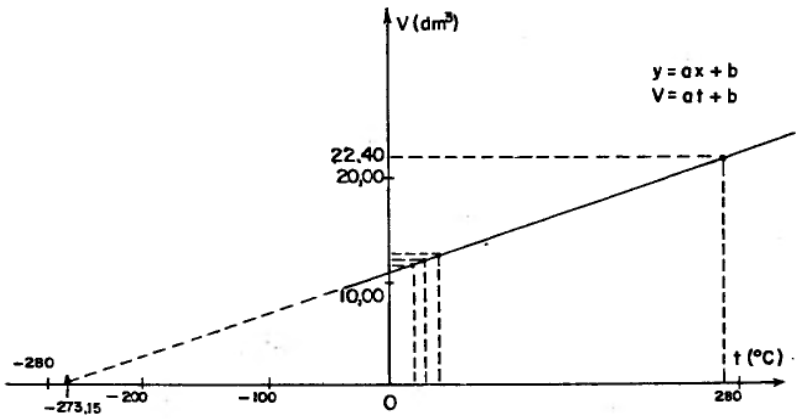


Figura 2.4

Vemos que también en este caso la extrapolación de la recta V = at+b da un valor de −273,15°C en el eje de las abscisas. Este mismo valor se obtiene haciendo la extrapolación para cualquier gas, es decir, es un valor totalmente independiente del gas que se está estudiando.

Por lo tanto, podemos correr el eje de ordenadas hasta el valor −273,15°C. Este corrimiento implica un cambio en la escala de temperaturas: el nuevo valor 0 corresponde a −273,15°C y cualquier temperatura, ahora simbolizada T, será entonces:

$$T = t°C + 273{,}15$$

La temperatura T se denomina temperatura *absoluta* o temperatura en la escala Kelvin y se denota con K. Por ejemplo 27,00°C corresponden a 27,00 + 273,15 = 300,15 K. O bien 500,0 K corresponden a 500,0 − 273,15 = 226,85°C.

En la práctica, cuando los cálculos no requieren mucha precisión, usamos 273 en lugar de 273,15. ¿Cuál de las siguientes temperaturas es mayor?

a) 200 K b) 5,00°C c) 300 K

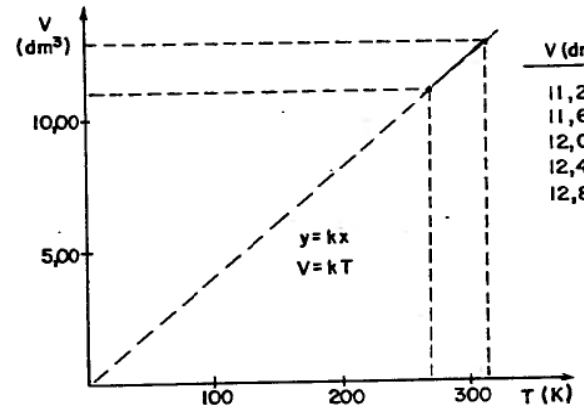
Vemos que c > a. Comparando ahora c) con b):

$$5{,}00°C = 5{,}00 + 273 = 278\ K$$

Por lo tanto c > b. La mayor temperatura es 300 K.

Volviendo a nuestro objetivo (relacionar el volumen con la temperatura de una masa gaseosa a presión constante), ¿qué ventaja tiene el uso de la escala Kelvin?

Representemos el volumen de los 14,0 g de nitrógeno a 1,00 atm, en función de la temperatura absoluta:



V (dm³)	T (K)
11,20	273
11,60	283
12,01	293
12,40	303
12,83	313

Figura 2.5

Vemos que existe una relación de proporcionalidad directa entre el volumen y la temperatura en la escala Kelvin. Esto facilita mucho los cálculos en los que estas dos magnitudes están involucradas.

Convirtiendo todos los valores de t°C en T, es decir, usando la escala Kelvin, la relación entre la temperatura y el volumen de una masa fija de gas a presión constante toma la forma simple:

$$\frac{V}{T} = k\ (m, P)$$

Esta relación implica que el volumen de un gas disminuye al disminuir T y debería anularse a T = 0. Esto sugiere que el 0 de la escala Kelvin, es decir −273,15°C, es la menor temperatura posible, ya que una temperatura inferior implicaría un volumen negativo, lo cual no tiene sentido físico. En realidad, la relación entre V y T no puede ser corroborada experimentalmente a muy bajas temperaturas, pues los gases en esas condiciones condensan. Sin embargo, se ha demostrado por otro tipo de argumentos que efectivamente la temperatura de 0 K es la más baja posible y no puede ser alcanzada experimentalmente; sólo es posible llegar a valores muy cercanos a ella.

Utilizando la escala absoluta de temperaturas resulta sencillo comprobar la relación existente entre la presión y la temperatura de una masa fija de gas a volumen constante (transformaciones isocóricas).

Si experimentalmente obtenemos los valores necesarios y representamos la presión en función de la temperatura absoluta obtenemos:

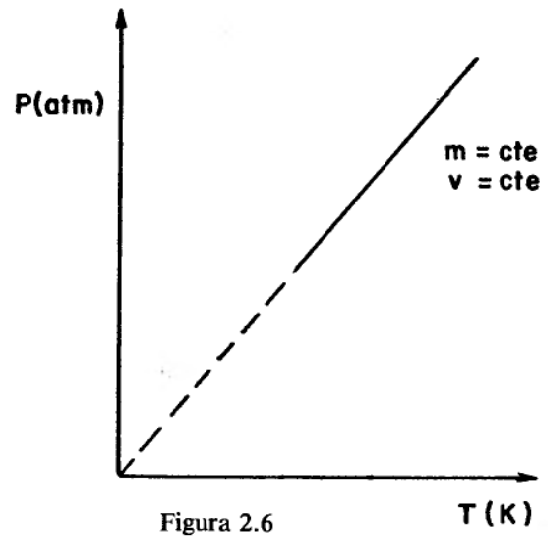


Figura 2.6

Por lo tanto:

$$\frac{P}{T} = k\ (m, V)$$

Los pares V,T y P,T fueron estudiados por Charles y Gay-Lussac, quienes a fines del siglo XVIII enunciaron las dos leyes siguientes:

El volumen de una determinada masa de gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

$$\frac{V}{T} = k\ (m, P)$$

La presión de una determinada masa de gas a volumen constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

$$\frac{P}{T} = k\ (m, V)$$

De acuerdo con lo visto hasta ahora, para una masa fija de gas, se cumplen las siguientes relaciones.

$$P\,V = k\ (m,T) \quad ; \quad \frac{V}{T} = k\ (m, P) \quad ; \quad \frac{P}{T} = k\ (m, V)$$

Ahora trataremos de combinar estas relaciones en una ecuación que resuma el comportamiento de los gases.

Tomemos una masa constante de gas en condiciones iniciales P_1, V_1, T_1, que llevaremos en etapas hasta las condiciones finales P_2, V_2, T_2. El gráfico de la Fig. 2.7 ayudará a analizar el proceso.

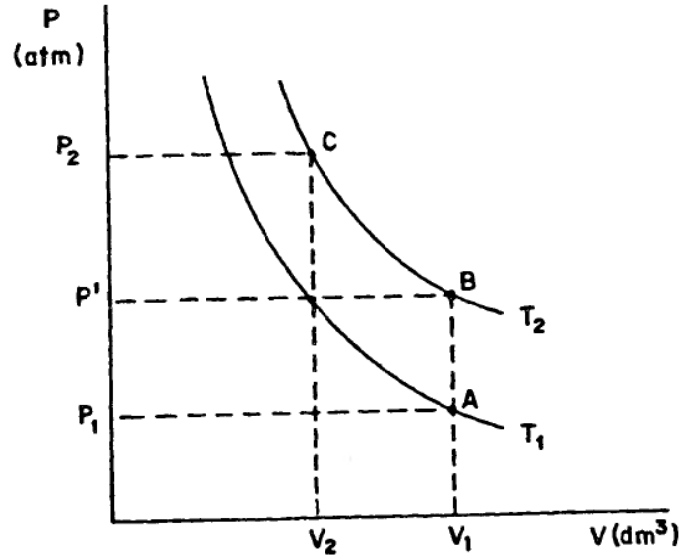


Figura 2.7

Desde el estado inicial, indicado por el punto A (P_1, V_1, T_1), y manteniendo constante el volumen V_1, llevamos la temperatura del sistema hasta T_2. El nuevo estado del sistema estará indicado por el punto B. La ley de Charles y Gay-Lussac nos dice que la presión del gas pasará al valor P' tal que:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P'}{T_2} \ (V_1 = \text{constante}) \qquad P' = \frac{P_1.T_2}{T_1} \qquad (2.1)$$

A continuación, manteniendo fija la temperatura T_2 modificamos la presión del sistema hasta alcanzar P_2. El nuevo estado del sistema estará indicado por el punto C. Según la ley de Boyle-Mariotte, al modificar la presión, a temperatura constante, el volumen variará de forma tal que se cumpla la relación:

$$P'.V_1 = P_2.V_2 \ \therefore \ P' = \frac{P_2.V_2}{V_1} \qquad (2.2)$$

Igualando las expresiones (2.1) y (2.2) obtenemos

$\frac{P_1 \, . \, T_2}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{V_1}$ que, al reordenar, nos deja la relación:

$$\frac{P_1.V_1}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{T_2}$$

Este resultado puede generalizarse en la expresión

$$\boxed{\frac{P.V}{T} = k\ (m)}$$ *Ecuación de estado del gas ideal*

Un gas que cumple esta relación se denomina *gas ideal*.

Las leyes de los gases describen con precisión el comportamiento de un gas real sólo a bajas presiones y a temperaturas muy superiores al punto de ebullición de la sustancia de que se trate.

La teoría cinética de los gases

Podemos preguntarnos cómo explicar el hecho de que una masa gaseosa evolucione, en la mayoría de los casos, siguiendo la ley de Boyle-Mariotte y las de Charles y Gay-Lussac.

La teoría cinética de los gases es un modelo propuesto para dar respuesta a nuestra pregunta. Sus hipótesis son:

- Los gases están formados por partículas diminutas, tan alejadas entre sí, en término medio, que el volumen de estas partículas es despreciable con respecto al espacio vacío entre ellas.
- No existen fuerzas de interacción entre las partículas.
- Las partículas se mueven continuamente al azar y en línea recta, chocando entre sí y contra las paredes del recipiente que las contiene. Los choques son elásticos.
- En una masa gaseosa, en un instante dado, las partículas poseen diferentes velocidades y, en consecuencia, distintas energías cinéticas. La energía cinética media aumenta al aumentar la temperatura. A igual temperatura, la energía cinética media de las partículas de cualquier gas tiene un determinado valor.

Según esta teoría, la mayor parte del volumen del gas corresponde a espacio vacío, a pesar de lo cual decimos que dicho volumen está ocupado, queriendo expresar con esto que las partículas del gas ocupan todo el espacio que pueden recorrer. Por otro lado, la presión ejercida por un gas se debe a los choques de las partículas contra las paredes del recipiente que las contiene. La temperatura tiene relación con el movimiento de las partículas. Cuando calentamos un gas (entregamos energía) aumenta su temperatura, esta energía entregada al gas se transforma en energía cinética, lo que produce mayor velocidad media de las partículas.

¿Cómo explicamos las leyes vistas con el modelo de la teoría cinética?

Ley de Boyle-Mariotte: Si a temperatura constante reducimos el volumen de una masa gaseosa, las partículas poseen menor espacio donde moverse y entonces chocan más frecuentemente contra las paredes del recipiente, por lo que la presión observada será mayor.

Ley de Charles-Gay Lussac: Al aumentar la temperatura de una masa gaseosa a V = cte., las partículas se mueven con mayor energía chocando más frecuente y violentamente contra las paredes del recipiente, originando mayor presión.

Trate de explicar la otra ley de Charles y Gay Lussac.

Según la teoria cinética, no existen fuerzas de interacción entre las partículas que constituyen un gas, entonces es de esperar que si tenemos una mezcla de gases, cada uno de ellos actúe independientemente. Las evidencias experimentales confirman esta suposición.

En 1801 Dalton enunció la llamada *ley de las presiones parciales* según la cual:

> La presión ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de ellos. La presión parcial de cualquiera de los gases que forman la mezcla es la presión que ejercería si estuviera solo en el recipiente.

$$P_{total} = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots p_n$$

donde P_{total} es la presión total del sistema, y p_1, p_2, p_3,... p_n son las presiones parciales de cada uno de los gases que lo constituyen.

Nos queda por explicar por qué el comportamiento de una masa gaseosa se aleja del ideal cuando su temperatura es baja y/o su presión es alta.

Hay dos hipótesis de la teoría cinética que pueden ser objeto de crítica:

La primera es que el volumen real de las partículas sea despreciable respecto del vacío entre ellas y la segunda que no existan fuerzas de interacción entre las partículas. Estas hipótesis son válidas en ciertas condiciones.

Si la presión de una masa gaseosa es elevada, las partículas deben acercarse entre sí y entonces el volumen de ellas deja de ser despreciable.

A temperaturas elevadas, la agitación térmica es grande por lo que podemos aceptar la inexistencia de fuerzas de interacción (en realidad existen pero carecen de importancia). Cuando la temperatura es baja las fuerzas de atracción entre las partículas se hacen más manifiestas.

Es decir que en estas condiciones (alta presión y/o baja temperatura), ciertas hipótesis de la teoría cinética dejan de ser totalmente válidas y por ello dicha teoría ya no describe correctamente el comportamiento del gas. Decimos pues que el modelo de la teoría cinética es adecuado para el gas ideal.

Trataremos de ejemplificar distintas aplicaciones de las leyes vistas y de la ecuación de estado, a través de la resolución de problemas.

Ejemplo 3:

En un recipiente de 3,0 dm^3 se introduce una masa de hidrógeno y se determina que la presión que ejerce, a 20°C, es de 2,0 atm. En un segundo recipiente, también de 3,0 dm^3 y a 20°C, se introduce una cantidad de oxígeno tal que ejerce una presión de 1,0 atm. Si ahora se introducen ambas masas gaseosas en un único recipiente de 3,0 dm^3 a 20°C, ¿qué presión ejercerán?

Dado que: $P_{total} = p_1 + p_2 = 2{,}0 \text{ atm} + 1{,}0 \text{ atm} = 3{,}0 \text{ atm}$

Ejemplo 4:

Una cierta cantidad de gas ocupa un volumen de 10.000 cm^3 y ejerce una presión P_1 en un recinto a una temperatura de 77°C. Calcular el volumen en dm^3 que ocuparía esa masa gaseosa si se duplicara la temperatura indicada y se triplicara la presión.

De acuerdo a la ecuación de estado, un sistema en condiciones iniciales P_1, V_1, T_1 que evoluciona a P_2, V_2, T_2 cumple:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Necesitamos conocer V_2; despejando tenemos:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot P_2}$$

Veamos los datos que poseemos:

$P_1 = P_1$ $\qquad$ $P_2 = 3.P_1$

$V_1 = 10.000 \text{ cm}^3 = 10{,}000 \text{ dm}^3$ $\qquad$ $V_2 = ?$

$T_1 = 77°C = 350 \text{ K}$ $\qquad$ $T_2 = 2.77°C = 154°C = 427 \text{ K}$

reemplazando:

$$V_2 = \frac{P_1 \cdot 10{,}000 \text{ dm}^3 \cdot 427 \text{ K}}{350 \text{ K} \cdot 3.P_1}$$

P_1 se cancela y queda sólo un problema numérico. Luego: $V_2 = 4{,}07 \text{ dm}^3$

¿Cuál es la pequeña trampa del enunciado? ¿Por qué debo usar siempre temperaturas absolutas?

Ejemplo 5:

Una cantidad de gas a 0° C se encuentra en un recipiente de 10 dm^3 a 1 atm de presión. Si se duplica el volumen de esa misma masa gaseosa, manteniendo constante la presión, ¿cuál o cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y por qué?

1. La presión ejercida por el gas ha disminuido.
2. La temperatura del gas ha aumentado a 273° C.
3. La velocidad promedio de las partículas del gas ha disminuido.

1. Esta afirmación es incorrecta, ya que en el enunciado se dice que la presión permaneció constante, es decir que no ha variado.
2. Tengamos en cuenta que, si la masa y la presión del gas se mantienen constantes, se cumple:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

en nuestro caso $V_2 = 2.V_1$ $\qquad$ $\frac{V_1}{T_1} = \frac{2.V_1}{T_2}$

entonces:

$$T_2 = \frac{2.V_1.T_1}{V_1} = 2\,T_1$$

como $T_1 = 0 + 273 = 273$ K
$T_2 = 2 . T_1$ K = 546 K = 546 − 273 = 273°C
Por lo tanto la afirmación 2) es correcta.

3. Sabemos que al aumentar la temperatura de una masa gaseosa, aumenta la energía cinética media de sus partículas y por lo tanto también aumenta la velocidad media. Como $T_1 = 273$ K y $T_2 = 546$ K, la afirmación 3) es incorrecta.

Ejemplo 6:

Se tienen 2 recipientes de 1,0 dm³ cada uno. En uno de ellos hay hidrógeno gaseoso a 50 mm Hg de presión. En el otro hay oxigeno gaseoso ejerciendo una presión de 80 mm Hg. Ambos gases se hallan a la misma temperatura. Si unimos ambos recipientes y dejamos que se mezclen los gases, sin que se produzca variación en la temperatura, ¿qué presión ejercerá la mezcla gaseosa?

Sabemos que $P_t = p_{oxígeno} + p_{hidrógeno}$

La presión parcial de cada gas la podemos calcular aplicando la ley de **Boyle-Mariotte. ¿Por qué?**

Para el hidrógeno: $P_1 . V_1 = P_2 . V_2$; 50 mm Hg. 1,0 dm³ = x . 2,0 dm³

$$p_{hidrógeno} = \frac{50 \text{ mm Hg} . 1{,}0 \text{ dm}^3}{2{,}0 \text{ dm}^3} = 25 \text{ mm Hg}$$

Para el oxígeno: $P_1 . V_1 = P_2 . V_2$; 80 mm Hg. 1,0 dm³ = x . 2,0 dm³

$$p_{oxígeno} = \frac{80 \text{ mm Hg} . 1{,}0 \text{ dm}^3}{2{,}0 \text{ dm}^3} = 40 \text{ mm Hg}$$

Por lo tanto: $P_t = 40$ mm Hg + 25 mm Hg = 65 mm Hg

2.4 *La teoría atómico-molecular*

Alrededor de 1808, J. L. Gay-Lussac se interesó en el estudio de reacciones entre sustancias gaseosas e investigó, en lugar de la masa de sustancia involucrada, su volumen. Como ya se conocían las leyes del gas ideal, realizaba sus determinaciones de volúmenes de gas manteniendo fijas la presión y la temperatura.

Observemos la tabla 2.VIII, donde se detallan los volúmenes de gases (1 y 2) que reaccionan para dar un cierto volumen de producto gaseoso.

Tabla 2.VIII (P y T constantes)

GAS 1	volumen (cm³)	GAS 2	volumen (cm³)	GAS PRODUCTO	volumen (cm³)
nitrógeno	30	hidrógeno	90	amoniaco	60
nitrógeno	30	oxigeno	30	óxido de nitrógeno	60
cloro	30	hidrógeno	30	cloruro de hidrógeno	60
hidrógeno	10	oxigeno	5	agua	10

Busquemos relaciones, ya no entre las masas de reactivos, sino entre sus volúmenes. ¿Aparecen nuevamente los números enteros y pequeños? ¿Qué pasa al relacionar volúmenes de reactivos con volúmenes de productos? Efectivamente, aparecen relaciones sencillas entre dígitos. En función de resultados como éstos, Gay-Lussac enunció la siguiente ley:

> En una reacción química, los volúmenes de los gases que reaccionan y de los productos que se obtienen, medidos en iguales condiciones de presión y temperatura, están en una relación que se puede expresar con números enteros y pequeños.

La conexión entre los resultados de Gay-Lussac y la teoría de Dalton era evidente. Las relaciones entre los volúmenes de gases inducían a pensar en una relación entre el número de partículas gaseosas que reaccionaban. Dalton, sin embargo, comprendió que las observaciones de Gay-Lussac, si eran correctas, implicaban que el número de partículas contenido en volúmenes iguales de distintos gases debía ser el mismo,o uno múltiplo entero del otro.

Pero Dalton no imaginaba los átomos de gas alejados entre sí (como postula el modelo de la teoría cinética), sino en contacto unos con otros y por lo tanto la idea "volúmenes iguales - igual número de partículas" implicaba que átomos diferentes debían tener el mismo tamaño, en contra de sus ideas.

Una segunda objeción de Dalton era la siguiente: según los resultados (ver tabla 2.VIII), a partir de volúmenes iguales de nitrógeno y oxígeno debía producirse un volumen doble de óxido de nitrógeno. Si aceptaba que en volúmenes iguales de diferentes gases había igual número de partículas, y sí, como Dalton creía, cada partícula de gas elemental era un átomo indivisible, se debía representar la reacción así:

1 vol. de nitrógeno + 1 vol. de oxigeno ⟶ 2 vol. de óxido de nitrógeno
n átomos + n átomos ⟶ 2 n átomos compuestos

La segunda línea, según Dalton, era imposible, pues para formar el átomo compuesto de óxido de nitrógeno se necesitaba al menos un átomo de cada elemento, con lo cual podría obtenerse,a lo sumo,n átomos compuestos, nunca el doble de esa cantidad.

Dalton no cuestionó la validez de la suposición acerca de las partículas de gases simples, sino que rechazó los resultados de Gay-Lussac y la idea de "volúmenes iguales–igual número de partículas".

En 1811, el químico italiano Amadeo Avogadro retomó la idea, combinándola con dos sugerencias de modificación a las ideas de Dalton: 1) las partículas de un gas no están en contacto, sino aisladas y muy separadas entre sí; 2) las partículas de los gases simples pueden ser moléculas poliatómicas, formadas por dos o más átomos.

Como ya sabemos, las actividades fundamentales de la Física y de la Química son la sistematización del conocimiento experimental y la búsqueda de regularidades. El enunciado de las regularidades que relacionan directamente los resultados experimentales son las leyes. La explicación de este comportamiento regular, por medio de hipótesis suficientemente comprobadas, recibe el nombre de teoría o modelo. Este modelo generalmente señala nuevas líneas de pensamiento, las que guían a nuevos experimentos de los cuales suelen surgir nuevos hechos. Frecuentemente estos nuevos hechos requieren una modificación y/o ampliación de la teoría o modelo.

Avogadro, introduciendo el concepto de molécula y modificando en parte la teoría atómica de Dalton, estableció las siguientes diferencias:

Un átomo es la partícula más pequeña de un elemento que puede intervenir en una reacción química.

Una molécula es la partícula más pequeña de una sustancia (simple o compuesta) que puede existir en estado libre.

Con estas modificaciones, Avogadro podía conciliar los datos experimentales de Gay-Lussac y el concepto de átomo indivisible de Dalton:

Datos experimentales:

1 volumen de nitrógeno + 1 volumen de oxígeno ⟶ 2 vol. de óxido de nitrógeno

Sugerencia de Avogadro:

- n moléculas + n moléculas ⟶ 2 n moléculas
- 2 n átomos + 2 n átomos ⟶ 2 n moléculas

Posibles representaciones, consistentes con los datos experimentales (hay muchas más):

- $N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$
- $N_4 + O_4 \longrightarrow 2\,N_2O_2$

Las ideas de Avogadro no fueron aceptadas de inmediato, pues solo eliminaban las objeciones al principio de Dalton: "igual volumen —igual número de partículas", si se aceptaba otra hipótesis, la de las moléculas poliatómicas. Además, seguía sin resolver el dilema de Dalton acerca de las masas atómicas relativas y las fórmulas de las sustancias, ya que como indica el ejemplo anterior, había diversas fórmulas consistentes con los hechos experimentales. Por esa causa, entre 1811 y 1858 el problema de determinar masas atómicas relativas y fórmulas de sustancias se mantuvo, y fue creciendo la confusión respecto a los datos que se manejaban en los diferentes lugares, a tal punto que prácticamente cada químico usaba sus propias fórmulas y las tablas de masas atómicas relativas contenían valores contradictorios.

A fin de tratar de eliminar esa confusión, se convocó en 1860 al Congreso de Karlsruhe y fue allí donde el químico italiano Stanislao Cannizzaro (1826 - 1910) presentó un trabajo que representó la solución definitiva al problema de Dalton y permitió el vigoroso desarrollo de la Química como una ciencia cuantitativa y organizada. Cannizzaro retomó las ideas de Avogadro, en particular la que actualmente se conoce como *Hipótesis de Avogadro:*

> Volúmenes iguales de diferentes gases, medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas.

Utilizando esta hipótesis, así como la de moléculas diatómicas para las sustancias simples gaseosas (conocidas en esa época), presentó una tabla consistente de masas atómicas y moleculares relativas que había podido obtener a partir de gran número de datos experimentales.

El fundamento del método de Cannizzaro era el siguiente: puesto que una molécula de una sustancia debe contener un número entero de átomos de cada uno de los elementos que la forman, en una masa de dicha sustancia igual a su masa molecular relativa expresada en gramos (lo que actualmente denominamos *masa molar*, M) debe haber una masa de cada elemento igual a su masa atómica relativa o múltiplo de ella. Evidentemente, para emplear este método era necesario determinar las masas moleculares relativas de los compuestos. Aquí es donde Cannizzaro recurría a la Hipótesis de Avogadro, argumentando que, cuando se comparan las masas de volúmenes iguales de gases diferentes, en iguales condiciones de presión y temperatura, se están comparando las masas de las moléculas individuales de esos gases.

Si en V_1 hay n moléculas del gas X, en un volumen $V_2 = V_1$ del gas R (ambos volúmenes medidos en las mismas condiciones de presión y tempertura) habrá igual número n de moléculas de R. Por lo tanto:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\not{n}.\text{masa de 1 molécula de X}}{\not{n}.\text{masa de 1 molécula de R}}$$

Por ejemplo, si se determina la masa de 1 dm^3 de diferentes gases en iguales condiciones de presión y temperatura, se puede construir la siguiente tabla:

Tabla 2.IX

GAS	masa (g) de 1 dm^3 a 0°C y 1 atm
oxígeno	1,429
amoniaco	0,759
cloro	3,170
cloruro de hidrógeno	1,629
óxido nítrico	1,339
hidrógeno	0,089

Puede observarse que en la segunda columna figuran las masas de 1 dm^3 de diferentes gases. ¿Podría llevar otro nombre esa columna? Evidentemente sí, puesto que el dato que suministra no es otro que la densidad de cada uno de los gases indicados, a 0°C y 1 atm de presión. Comparando los datos, y según argumentaba Cannizzaro, podemos afirmar que la molécula de cloro es la que tiene la mayor masa. ¿Cuál es la molécula de menor masa, entre las tabuladas?

Con los datos de la tabla anterior podemos construir otra, en la que comparamos las diferentes masas de 1 dm^3 de cada gas con la correspondiente a 1 dm^3 de cloro:

Tabla 2.X

$\frac{\text{masa 1 dm}^3\text{ oxígeno}}{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}$	0,4508
$\frac{\text{masa 1 dm}^3\text{ amoniaco}}{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}$	0,2394
$\frac{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}$	1,000
$\frac{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloruro de hidrógeno}}{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}$	0,5139
$\frac{\text{masa 1 dm}^3\text{ óxido nítrico}}{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}$	0,4224
$\frac{\text{masa 1 dm}^3\text{ hidrógeno}}{\text{masa 1 dm}^3\text{ cloro}}$	0,0281

Estos valores son relaciones respecto a un patrón fijo, que en este caso es la masa de 1 dm^3 de cloro. No se sabe, por ejemplo, cuál es la masa de una molécula de oxígeno, pero sí podemos afirmar que es un 45% de la masa de la molécula de cloro.

Es posible, por lo tanto, construir una tabla de masas moleculares relativas en las que el orden es independiente del patrón elegido y, aunque los valores absolutos resulten diferentes al cambiar de patrón, se mantendrá la relación entre los mismos.

Cannizzaro, al aceptar las ideas de Avogadro, aceptó que la molécula de hidrógeno es diatómica y le asignó a su masa molecular relativa el valor 2. Con ese patrón, determinó la masa molecular relativa de muchos otros gases, construyendo tablas muy completas. Veamos un ejemplo de su procedimiento, utilizando datos de la tabla 2.IX.

En general podemos afirmar que: masa de un volumen V de gas X = masa de una molécula de X. N° de moléculas de X en V

por lo tanto:

Masa de 1 dm^3 de amoníaco = densidad del amoníaco (d.am.) = Masa de una molécula de amoníaco. N° de moléculas en 1 dm^3

Masa de 1 dm^3 de hidrógeno = densidad del hidrógeno (d.hid.) = Masa de una molécula de hidrógeno. N° de moléculas en 1 dm^3

Como el número de moléculas en ambos casos es el mismo, ya que para ambos el volumen es de 1 dm^3, podemos escribir:

$$\frac{\text{d. amoníaco}}{\text{d. hidrógeno}} = \frac{\text{masa de una molécula de amoníaco}}{\text{masa de una molécula de hidrógeno}} = \text{relación de masas moleculares relativas}$$

$$\frac{\text{d.am.}}{\text{d.hid.}} = \frac{\text{Mr amoníaco}}{\text{Mr hidrógeno}} = \frac{\text{Mr amoníaco}}{2}$$

$$\text{Mr. amoníaco} = 2.\ \frac{0,759}{0,089} = 17,0$$

Una vez obtenida la masa molecular relativa de diferentes sustancias gaseosas, la segunda etapa del trabajo de Cannizzaro consistió en determinar por análisis la composición centesimal de diferentes sustancias que tuvieran un elemento en común, y calcular la masa de ese elemento presente en una masa en gramos, numéricamente igual a la masa molecular relativa de cada una de esas sustancias (masa molar). Veamos los datos de la tabla 2.XI.

Tabla 2.XI

SUSTANCIA	masa molecular relativa	% de carbono	masa de C en la masa molar (g)
Pentano	72,0	83,3	60,0
Monóxido de carbono	28,0	42,9	12,0
Benceno	78,0	92,3	72,0
Cloroformo	119,5	10,0	12,0

Por ejemplo, la masa molar del pentano es 72,0 g y se sabe que el pentano contiene 83,3% en masa de carbono, entonces:

$$100 \text{ g pentano} \longrightarrow 83{,}3 \text{ g C}$$

$$72{,}0 \text{ g pentano} \longrightarrow x = \frac{72{,}0 \text{ g} \cdot 83{,}3 \text{ g}}{100} = 60{,}0 \text{ g C}$$

Con datos similares a los de la última columna de la tabla 2.XI, pero mucho más abundantes, y considerando que nunca aparecía el valor 6 g o múltiplo impar de él, por ejemplo 18 g, sino 12,0 g como menor valor y los demás múltiplos de él, Cannizzaro llegó a la conclusión de que la masa atómica relativa del C (Ar_C) es 12,0.

Como vemos, el valor de la masa atómica relativa de un elemento corresponde al máximo común divisor (M.C.D.) de las masas de dicho elemento, existentes en la masa molar de diferentes compuestos que lo contienen. Otro ejemplo:

SUSTANCIA	Mr	% oxígeno	masa de oxígeno en la masa molar (g)
dióxido de carbono	44,0	72,7	32,0
dióxido de azufre	80,0	60,0	48,0
peróxido de hidrógeno	34,0	94,1	32,0
			M.C.D. = 16,0

Por lo tanto la masa atómica relativa del oxígeno, calculada con estos datos es 16,0.

Utilizando este procedimiento, se pudo determinar la masa atómica relativa de gran número de elementos.

El método de Cannizzaro estaba limitado inicialmente a elementos que dieran compuestos gaseosos, pero posteriormente aparecieron métodos para determinar la masa molecular relativa de compuestos líquidos y sólidos, ampliando de este modo su campo de aplicación.

Cannizzaro pudo entonces, por una inteligente combinación de la ley de las proporciones múltiples y la hipótesis de Avogadro, eliminar el dilema de Dalton asociado a masas atómicas y fórmulas de compuestos (ver

más adelante, el tema "fórmula mínima y molecular"), dando así una sólida base a la teoría atómica.

La escala de masas atómicas y moleculares relativas

Como ya hemos mencionado, desde la época de Dalton (principios del siglo XIX) los químicos utilizaron escalas relativas de masas atómicas y moleculares. En esa época esto era imprescindible, ya que no se disponía de los medios necesarios para determinar la masa de 1 átomo o la de 1 molécula, es decir la masa atómica o molecular absoluta.

Como vimos, pudieron hallar masas atómicas relativas midiendo la masa de un elemento que está combinada con una masa conocida de otro elemento en un compuesto y conociendo la relación atómica existente en el mismo.

Por ejemplo, se determinó experimentalmente que la relación entre las masas de oxígeno y de hidrógeno en el agua es:

$$\frac{\text{masa de oxígeno}}{\text{masa de hidrógeno}} = \frac{7{,}94}{1}$$

La relación atómica establecida es:

$$\frac{\text{número de átomos de oxígeno}}{\text{número de átomos de hidrógeno}} = \frac{1}{2}$$

Por lo tanto, en una determinada masa de agua, el número de átomos de oxígeno es la mitad del número de átomos de hidrógeno. ¿Cuál es la relación de masas de igual número de átomos de oxígeno y de hidrógeno?

$$\frac{\text{masa de oxígeno}}{\text{masa de hidrógeno}} = \frac{7{,}94}{1} \cdot 2 = \frac{15{,}88}{1}$$

Esto significa que la masa de 1 átomo de oxígeno resulta ser 15,88 veces mayor que la de 1 átomo de hidrógeno.

Para establecer una escala de masas atómicas relativas se necesita elegir un elemento de referencia (patrón) y un valor arbitrario correspondiente a la masa de 1 átomo de dicho elemento (unidad).

Inicialmente se tomó al hidrógeno como patrón de comparación y se le asignó el valor 1 a su masa atómica relativa.

Se eligió al hidrógeno por ser el elemento cuyos átomos son los más livianos. De esta manera todos los valores correspondientes a las masas atómicas relativas de los demás elementos resultaban ser mayores que 1. Según esta escala, la *masa atómica relativa* de un elemento es un número que indica cuántas veces mayor es la masa de 1 átomo del elemento respecto de la masa de 1 átomo de hidrógeno.

Posteriormente, se eligió al oxígeno como patrón, asignándosele el valor 16,00 a su masa atómica relativa. De esta forma quedó definida la unidad de masa atómica (u.m.a.) como la dieciseisava parte de la masa de 1 átomo de oxígeno.

Si decimos que la masa atómica relativa del nitrógeno es 14 ($Ar_N = 14$), estamos diciendo que la masa de 1 átomo de N es 14 veces mayor que la dieciseisava parte de la masa de 1 átomo de O. El cambio se fundamentó en que el oxígeno se combinaba prácticamente con la totalidad de los otros elementos conocidos, y con esta elección, la mayor parte de las masas atómicas relativas resultaban números enteros o prácticamente enteros.

A principios de este siglo se determinó que los átomos de un determinado elemento podían tener diferente masa (isótopos) (véase capítulo 3). Fue por esto que durante algunos años se utilizaron dos escalas: la escala química que tomaba como unidad la dieciseisava parte de la masa promedio de 1 átomo de O y la escala física que tomaba como unidad la dieciseisava parte de la masa de un átomo del isótopo más abundante del oxígeno.

En 1961 la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) adoptó la escala basada en el isótopo 12 del carbono (véase capítulo 3), al que se le asignó una masa atómica relativa de 12,0000 (exacta).

Cuando nos dicen, por ejemplo: $Ar_K = 39,1$ nos indican que la masa promedio de 1 átomo de potasio es 39,1 veces mayor que la doceava parte de la masa de 1 átomo del isótopo 12 del C. Por lo tanto:

$$\frac{\dfrac{\text{masa de 1 átomo de K}}{\text{masa de 1 átomo de } ^{12}C}}{12,0000} = 39,1$$

$$\frac{\text{masa de 1 átomo de K}}{\text{masa de 1 átomo de } ^{12}C} = \frac{39,1}{12,0000}$$

Es decir que las masas atómicas relativas son directamente proporcionales a las masas absolutas de los átomos.

Además, la relación 39,1/12,0000 se cumplirá siempre que comparemos las masas de igual número de átomos de K y de ^{12}C. Por ejemplo, si consideramos un número n de átomos de cada elemento:

$$\frac{\text{masa de n átomos de K}}{\text{masa de n átomos de } ^{12}C} = \frac{n \,.\, \text{masa de 1 átomo de K}}{n \,.\, \text{masa de 1 átomo de } ^{12}C} = \frac{39,1}{12,0000}$$

De acuerdo con esto, si tenemos una masa de átomos de K y una masa de átomos de ^{12}C tales que su relación es de $\frac{39,1}{12,0000}$, podemos afirmar que en dichas masas existe igual número de átomos de cada uno de los elementos, aunque no sepamos cuál es ese número. En 39,1 g de K hay igual **número de átomos que en 12,0000 g de ^{12}C.**

Por ejemplo, si queremos calcular qué masa de K contiene igual número de átomos que 10,0 g de ^{12}C lo podemos hacer como sigue:

$$\frac{x \text{ g K}}{10,0 \text{ g } ^{12}C} = \frac{39,1}{12,0000} \qquad x = 32,6 \text{ g}$$

Para la *masa molecular relativa*, Mr, se utiliza la misma unidad que para masas atómicas relativas. Por lo tanto, la Mr de una sustancia se calcula sumando los Ar de todos los átomos que integran la molécula de dicha sustancia.

Ejemplo 7:

Calcular la Mr del agua.

$$Mr_{H_2O} = 2 \,.\, Ar_H + Ar_O = 2 \,.\, 1 + 16 = 18$$

Los Ar se encuentran en una tabla y para los cálculos aproximados se suelen redondear los valores a números enteros.

$Mr_{H_2O} = 18$ significa que 1 molécula de agua (H_2O) tiene una masa **18 veces mayor que la que corresponde a la doceava parte de la de 1 átomo de ^{12}C, o lo que es lo mismo, que la relación entre la masa de 1 molécula de agua y la de 1 átomo de ^{12}C es $\frac{18}{12}$**

Calculemos las Mr de las siguientes sustancias: O_2; H_2SO_4

$$Mr\ O_2 = 2.Ar_O = 2.16 = 32$$

$$Mr\ H_2SO_4 = 2.Ar_H + Ar_S + 4.Ar_O = 2.1 + 32 + 4.16 = 98$$

¿Qué significa decir que la masa molecular relativa del oxígeno es 32?

¿Qué significa decir que la masa molecular relativa de la sustancia cuya fórmula es H_2SO_4 es 98?

Con un razonamiento análogo al utilizado anteriormente, podemos indicar la siguiente relación:

$$\frac{\text{masa de n moléculas de } H_2SO_4}{\text{masa de n átomos de } ^{12}C} = \frac{98}{12,0000}$$

Podemos expresar también esta relación afirmando que el número de

moléculas contenidas en 98 g de H_2SO_4 es igual al número de átomos contenidos en 12,0000 g de ^{12}C.

Generalizando, el número de moléculas existentes en la masa molar de cualquier sustancia es siempre el mismo. Recordemos que se ha definido como masa molar de una sustancia, la masa (en gramos) numéricamente igual a su masa molecular relativa.

Así, por ejemplo:

$Mr_{H_2O} = 18$ $\quad$ $M_{H_2O} = 18$ g (masa de n moléculas de H_2O)

$Mr_{NH_3} = 17$ $\quad$ $M_{NH_3} = 17$ g (masa de n moléculas de NH_3)

$Mr_{H_2SO_4} = 98$ $\quad$ $M_{H_2SO_4} = 98$ g (masa de n moléculas de H_2SO_4)

Volumen molar. Número de Avogadro

Como hemos visto, de acuerdo con la hipótesis de Avogadro, un dado número de moléculas de cualquier gas ocupa un determinado volumen en determinadas condiciones de presión y temperatura. Podemos relacionar este hecho con la generalización que acabamos de indicar en el punto anterior. Así, si $Mr_{O_2} = 32$; $Mr_{N_2} = 28$; $Mr_{CO_2} = 44$, podemos afirmar que 32 g de oxigeno, 28 g de nitrógeno y 44 g de dióxido de carbono (que contienen el mismo número de moléculas) ocupan, en estado gaseoso, en iguales condiciones de presión y temperatura, un mismo volumen.

Este volumen se denomina *volumen molar* por ser el volumen ocupado por la masa molar de cualquiera de estos gases y puede ser determinado experimentalmente. Así, a 1,00 atm y 0°C (273 K), que son las llamadas *condiciones normales de presión y temperatura* (CNPT):

32 g de oxígeno ocupan un volumen de 22,4 dm^3
28 g de nitrógeno ocupan un volumen de 22,4 dm^3
44 g de dióxido de carbono ocupan un volumen de 22,4 dm^3

Este volumen de *22,4 dm^3* de un gas medido en CNPT se denomina *volumen molar normal.*

Ejemplo 8:

a) ¿Qué volumen ocuparán 32 g de oxígeno a 1520 mm Hg y 273 K?
b) ¿A qué presión 32 g de oxígeno ocupan 2,24 dm^3 cuando la temperatura es de 273°C?

a) Sabemos que:

$\frac{P_1.V_1}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{T_2}$ y que en CNPT, 32 g de oxigeno ocupan 22,4 dm^3.

Por lo tanto:

$$\frac{1{,}00\text{ atm} \cdot 22{,}4\text{ dm}^3}{273\text{ K}} = \frac{2{,}00\text{ atm} \cdot x}{273\text{ K}}$$ (recordar que 760 mm Hg = 1,00 atm)

$$x = \frac{1{,}00\text{ atm} \cdot 22{,}4\text{ dm}^3}{2{,}00\text{ atm}} = 11{,}2\text{ dm}^3$$

b) $\frac{P_1.V_1}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{T_2}$

$$\frac{1{,}00\text{ atm} \cdot 22{,}4\text{ dm}^3}{273\text{ K}} = \frac{x \cdot 2{,}24\text{ dm}^3}{546\text{ K}}$$ (recordar que T = t + 273)

$$x = \frac{546\text{ K} \cdot 1{,}00\text{ atm} \cdot 22{,}4\text{ dm}^3}{273\text{ K} \cdot 2{,}24\text{ dm}^3} = 20{,}0\text{ atm}$$

En la resolución de este problema hemos considerado que el oxígeno se comporta idealmente. Siempre que tratemos con gases consideraremos que éstos presentan comportamiento ideal, salvo que se aclare que no es así.

En 1865, el físico V. Loschmidt calculó, basándose en la teoría cinética molecular de los gases, el número de moléculas presentes en 1 cm^3 de cualquier gas en CNPT. A partir de ahí, se determinó el número de moléculas existentes en el volumen molar normal de un gas (22,4 dm^3) y se lo denominó *número de Avogadro.*

El valor aceptado actualmente es de $6{,}022.10^{23}$. Se trata de un número enorme que nos da una idea de lo increíblemente pequeñas que son las moléculas.

En 32 g de oxígeno hay $6{,}022.10^{23}$ moléculas, es decir:

602.200.000.000.000.000.000.000 moléculas de oxígeno tienen una masa de 32 g.

En palabras, seiscientos dos mil doscientos trillones de moléculas de oxígeno tienen una masa de 32 g.

¿Cuál es la masa de 1 molécula de oxígeno?

$6{,}022.10^{23}$ moléculas ——— 32 g
1 molécula ——— $x = 5{,}3.10^{-23}$ g

O sea que la masa de 1 molécula de oxígeno es:

0,00000000000000000000053 g

Según lo visto, y sabiendo que: $Mr_{H_2O} = 18$ $\quad$ $M_{H_2O} = 18$ g

$Mr_{CO_2} = 44$ $\quad$ $M_{CO_2} = 44$ g

si en 44 g de CO_2 hay $6{,}022.10^{23}$ moléculas, entonces, en 18 g de H_2O también hay $6{,}022.10^{23}$ moléculas, pero en el primer caso se trata de moléculas de dióxido de carbono y en el segundo de moléculas de agua.

En 12,0000 g de ^{12}C hay $6{,}022.10^{23}$ átomos de ^{12}C.

Dado que $Ar_N = 14$, en 14 g de nitrógeno hay $6{,}022.10^{23}$ átomos de nitrógeno. ¿Cuál es el número de átomos de N contenidos en 140 g de nitrógeno?

$$14{,}0 \text{ g N} \text{ ———— } 6{,}022.10^{23} \text{ átomos}$$
$$140 \text{ g N} \text{ ———— } x = 6{,}022.10^{24} \text{ átomos}$$

El concepto de mol

En 1896 el físico-químico W. Ostwald sugirió el nombre de *mol* para designar el número de moléculas contenidas en el volumen molar de un gas. El mol se definió, entonces, como la cantidad de materia correspondiente a un número de Avogadro de partículas. Inicialmente el término mol se usó solamente para átomos y moléculas, después comenzó a utilizarse para cualquier tipo de partículas.

Ejemplo: 1 mol de moléculas: $6{,}022.10^{23}$ moléculas
1 mol de electrones: $6{,}022.10^{23}$ electrones

El mol resulta ser una unidad muy útil cuando se trabaja con partículas extraordinariamente pequeñas.

En 1971, la 14° Conferencia de Pesas y Medidas designó al mol como otra unidad básica del Sistema Internacional (S.I.) y denominó cantidad de sustancia (n) a la magnitud que se mide con esta unidad. La definición adoptada para el mol fue:

> "Un mol es la cantidad de materia que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos de carbono 12, su símbolo es 'mol'. Cuando se emplea el mol, las entidades elementales deben ser especificadas y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas o agrupamientos especificados de tales partículas ".

Así, pues, aunque en el lenguaje corriente la cantidad de una sustancia se asocia al volumen o a la masa de dicha sustancia, en el lenguaje científico su significado está restringido a los moles de partículas de esa sustancia que se consideran; la cantidad de sustancia n que forma un sistema será $n = \frac{N}{N_A}$, siendo N el número de entidades especificadas de dicha sustancia y N_A la constante de Avogadro, cuyo valor aceptado actualmente es: $N_A = 6{,}022.10^{23}\ mol^{-1}$.

Hay que tener en cuenta que al introducir la cantidad de sustancia como una nueva magnitud del S.I., la constante de Avogadro pasa a ser una constante física con dimensiones [cantidad de materia]$^{-1}$ y no un número

sin unidades. Por ello, la denominación "número de Avogadro" no debe ser usada en la actualidad.

La masa de 1 mol de átomos, moléculas u otras entidades especificadas de una sustancia se denomina *masa molar* y se designa con la letra M. Si la masa molar se expresa en gramos, su valor numérico coincide con la masa atómica relativa (Ar) del elemento o la masa molecular relativa (Mr) de la sustancia.

Por ejemplo, si queremos expresar la masa molar del agua, como su masa molecular relativa es 18,0, escribiremos: $M_{agua} = 18{,}0\ g\ mol^{-1}$.

Para determinar la cantidad de sustancia n en un sistema de masa m, se usa la masa molar M como factor de conversión:

$$n = \frac{m}{M}$$

Así, la cantidad de agua que hay en 500 g de ese líquido será:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{500\ g}{18{,}0\ g\ mol^{-1}} = 27{,}8 \text{ moles}$$

O bien:

$$18{,}0 \text{ g} \text{ ———— } 1 \text{ mol}$$
$$500 \text{ g} \text{ ———— } x = 27{,}8 \text{ moles}$$

¿Cuántas moléculas hay en esa cantidad de agua? La respuesta es inmediata si tenemos en cuenta el valor de la constante de Avogadro:

$$1 \text{ mol} \text{ ———— } 6{,}022.10^{23} \text{ moléculas}$$
$$27{,}8 \text{ moles} \text{ ———— } x$$

$$x = \frac{6{,}022.10^{23} \text{ moléculas} \cdot 27{,}8 \text{ moles}}{1 \text{ mol}} = 167{,}23.10^{23} \text{ moléculas}$$

$$x = 1{,}67.10^{25} \text{ moléculas}$$

Veamos otro ejemplo:

Ejemplo 9:

La masa de hierro en una dieta recomendada para un adulto es de 18 mg. ¿Cuántos átomos de Fe representa? $Ar_{Fe} = 55{,}8$

$$55{,}8 \text{ g} \text{ ——— } 6{,}022.10^{23} \text{ átomos}$$
$$0{,}018 \text{ g} \text{ ——— } x = 1{,}9.10^{20} \text{ átomos}$$

La constante de Avogadro nos permitirá también calcular la masa de un átomo o molécula. Por ejemplo, ¿cómo calculamos la masa de una molécula de agua? Ya vimos que la masa molar del agua es: $M_{agua} = 18{,}0 \text{ g mol}^{-1}$ y sabemos también que 1 mol contiene $6{,}022.10^{23}$ moléculas, por lo tanto:

$$6{,}022.10^{23} \text{ moléculas} \text{ ——— } 18{,}0 \text{ g}$$
$$1 \text{ molécula} \text{ ——— } x$$

$$x = \frac{18{,}0 \text{ g} \cdot 1 \text{ molécula}}{6{,}022.10^{23} \text{ moléculas}} = 2{,}98.10^{-23} \text{g}$$

Tal como hemos visto, la unidad de masa atómica (que indicaremos como u) se define como la doceava parte de la masa de 1 átomo de ^{12}C.

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} \text{ masa de 1 átomo de } ^{12}C$$

Su valor depende del valor hallado para la masa de 1 átomo de ^{12}C y éste, a su vez, depende del valor de la constante de Avogadro ya que:

$$1 \text{ u} = \frac{1}{12} \frac{M_{12C}}{N_A} = \frac{1}{12} \cdot \frac{1{,}20.10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}{6{,}022.10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1{,}66.10^{-27} \text{ kg}$$

Utilizando esta unidad, las masas atómicas pueden expresarse de la siguiente forma:

$$m_C = 12{,}0 \text{ u}$$
$$m_O = 16{,}0 \text{ u}$$
$$m_H = 1{,}0 \text{ u}$$

El valor numérico de la masa atómica expresada en unidades de masa atómica coincide con la masa atómica relativa, sin embargo, conviene tener presente que la masa atómica tiene unidades, mientras que la masa atómica relativa es adimensional.

2.5 *Ecuación general del gas ideal*

Al estudiar el comportamiento de los gases habíamos llegado a obtener una relación entre las variables P, V y T para una masa fija de gas ideal:

$$\frac{P.V}{T} = k \text{ (m)}$$

También vimos que 1 mol de moléculas de cualquier gas tiene el mismo volumen normal ($22{,}4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Por lo tanto, si consideramos una masa de gas igual a su masa molar, la expresión $\frac{P.V}{T}$ tendrá un determinado valor, cualquiera sea el gas.

Por ejemplo: a) 28 g de nitrógeno a 273 K y 1,0 atm ocupan $22{,}4 \text{ dm}^3$, entonces: para 1 mol de moléculas de nitrógeno

$$\frac{P.V_M}{T} = \frac{1{,}0 \text{ atm.} \ 22{,}4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 0{,}082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K mol}}$$

b) 2 g de hidrógeno a 273 K y 2,0 atm ocupan $11{,}2 \text{ dm}^3$ (¿por qué?); para 1 mol de moléculas de hidrógeno:

$$\frac{P.V_M}{T} = \frac{2{,}0 \text{ atm} \cdot 11{,}2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{273 \text{ K}} = 0{,}082 \frac{\text{atm} \cdot \text{dm}^3}{\text{K mol}}$$

c) 32 g de oxígeno a 546 K y 2,0 atm ocupan $22{,}4 \text{ dm}^3$ (¿por qué?); para 1 mol de moléculas de oxígeno:

$$\frac{P.V_M}{T} = \frac{2{,}0 \text{ atm} \cdot 22{,}4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{546 \text{ K}} = 0{,}082 \frac{\text{atm} \ \text{dm}^3}{\text{K mol}}$$

V_M es el volumen molar (volumen ocupado por 1 mol de moléculas) para cada uno de los gases en las condiciones de presión y temperatura consideradas.

Generalizando, para 1 mol de moléculas de cualquier gas:

$$\frac{P \cdot V_M}{T} = 0{,}082 \text{ atm dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1} = R$$

El valor de R no depende de la naturaleza del gas, es universal. La constante R suele recibir el nombre de *constante molar del gas ideal.*

En el S.I. el valor de R resulta ser:

$$R = 8{,}3142 \text{ J} \ \text{K}^{-1} \ \text{mol}^{-1}$$

Como $V_M = \frac{V}{n}$, si consideramos una cantidad de gas, n (número de moles de moléculas del gas), podemos expresar matemáticamente la dependencia de $\frac{P.V}{T}$ con n,de la siguiente forma:

$$\frac{P.V}{T.n} = R \text{ ó } \frac{P.V}{T} = n \,.\, R$$

Es decir: $\boxed{P.V = n.R.T}$

Expresión conocida como *ecuación general del gas ideal.*

Veamos algunas aplicaciones de esta ecuación:

Ejemplo 10:

¿Qué volumen ocupan 3,0 moles de moléculas de oxígeno a 27°C y 2,0 atm?

$$V = \frac{n.R.T}{P} = \frac{3{,}0 \text{ moles} \,.\, 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \,.\, 300 \text{ K}}{2{,}0 \text{ atm}} = 37 \text{ dm}^3$$

Ejemplo 11:

¿Qué presión ejercen '5,0.10^{20} moléculas de nitrógeno contenidas en un recipiente de 2,0 dm^3 a 273 K?

$6{,}022.10^{23}$ moléculas ———— 1 mol
$5{,}0.10^{20}$ moléculas ———— $x = 8{,}3.10^{-4}$ moles = n

$$P = \frac{n.R.T}{V} = \frac{8{,}3.10^{-4} \text{ moles} \,.\, 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}.273 \text{ K}}{2{,}0 \text{ dm}^3}$$

$= 9{,}3.10^{-3}$ atm

Ejemplo 12:

¿Qué masa de oxígeno está contenida en un recipiente de 3,0 dm^3 a 1,0 atm y 27°C? $Ar_O = 16$

$$m = n.M \qquad n = \frac{m}{M}$$

$$P.V = \frac{m.R.T}{M} \qquad m = \frac{M.P.V}{R.T}$$

$$m = \frac{32 \text{ g mol}^{-1} \,.\, 1{,}0 \text{ atm} \,.\, 3{,}0 \text{ dm}^3}{0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}.300 \text{ K}} = 3{,}9 \text{ g}$$

Otra forma de resolverlo hubiera sido calcular primero el número de moles:

$$n = \frac{P.V}{R.T} = 0{,}12 \text{ moles}$$

y luego calcular la masa: 1 mol ———— 32 g
0,12 moles ———— x = 3,9 g

Ejemplo 13:

En un recipiente de 5,0 dm^3 se mezclan 32 g de oxígeno con 2,8 g de nitrógeno, a 0°C. ¿Cuál es la presión del sistema? ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?
$Mr_{O_2} = 32$; $Mr_{N_2} = 28$

$$n_{O_2} = \frac{32 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 1{,}0 \text{ mol} \; ; \; n_{N_2} = \frac{2{,}8 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} = 0{,}10 \text{ moles}$$

$$P_t = n_t \,.\, \frac{R.T}{V} = \frac{1{,}1 \text{ mol} \,.\, 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \,.\, 273 \text{ K}}{5{,}0 \text{ dm}^3} =$$

$= 4{,}9$ atm

$$p_{O_2} = \frac{1{,}0 \text{ mol.} \, 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \,.\, 273 \text{ K}}{5{,}0 \text{ dm}^3} = 4{,}5 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = \frac{0{,}1 \text{ mol} \,.\, 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}.273 \text{ K}}{5{,}0 \text{ dm}^3} = 0{,}4 \text{ atm}$$

lógicamente $p_{O_2} + p_{N_2} = P_t$ donde P_t es la presión total.

Ejemplo 14:

Una muestra gaseosa que ocupa 270 cm^3 a 740 torr y 98°C tiene una masa de 0,276 g. Se sabe que la fórmula de la sustancia que contiene puede ser C_2H_6O o CH_4O. ¿De cuál de ellas se trata?

Con los datos que tenemos podemos calcular cuál es el número de moles de moléculas presente en la muestra:

$$n = \frac{P.V}{R.T} = \frac{740/760 \text{ atm} \,.\, 0{,}270 \text{ dm}^3}{0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} \,.\, (98 + 273) \text{ K}}$$

$= 8{,}64 \,.\, 10^{-3}$ moles

Como tenemos la masa (0,276 g) y el número de moles ($8{,}64 \,.\, 10^{-3}$ moles) podemos calcular la masa de 1 mol (masa molar) de la sustancia presente:

$m = n.M \qquad M = \frac{m}{n} = 32{,}0 \text{ g mol}^{-1}$

Por otro lado, podemos calcular las masas moleculares relativas de cada uno de los compuestos probables:

$MrC_2H_6O = 2.12,0 + 6.1,00 + 16,0 = 46,0$
$MrCH_4O = 12,0 + 4.1,00 + 16,0 = 32,0$

Resulta entonces que la masa de 1 mol de CH_4O es 32,0 g, mientras que la del C_2H_6O es 46,0 g.

Por lo tanto, la fórmula de la sustancia en cuestión es CH_4O.

2.6 *Gases reales*

Recordemos que el comportamiento de un gas se aleja del ideal cuando la temperatura es baja y/o la presión es alta. En estas condiciones, las hipótesis de la teoría cinética no describen correctamente dicho comportamiento.

Una ecuación que representa más exactamente el comportamiento de un gas real es la llamada *ecuación de van der Waals.*

$$(P + \frac{an^2}{V^2}) . (V - nb) = n R T$$

en la que a y b son constantes características de cada gas.

El valor de a está relacionado con las atracciones moleculares y el de b está relacionado con el volumen realmente ocupado por las moléculas de la sustancia. Los valores de a y b dependen de la naturaleza del gas y figuran en tablas. Por ejemplo, para el argón:

$$a = 1,345\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$$
$$b = 3,219.10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}$$

Ejemplo 15:

¿Cuál es la presión ejercida por 1,00 mol de metano gaseoso (CH_4) en un recipiente de 5,00 dm^3 a –20° C suponiendo:
i) comportamiento ideal; ii) comportamiento real?

$a = 2,25\ dm^6\ atm\ mol^{-2}$ $b = 4,28.10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}$

$$\text{i) } P = \frac{n R T}{V} = \frac{1,00\ mol.0,082\ dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}.253\ K}{5,00\ dm^3} = 4,15\ atm$$

$$\text{ii) } P = \frac{n R T}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2}$$

$$P = \frac{1,00\ mol.0,082\ dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}.253\ K}{5,00\ dm^3 - 1,00\ mol.4,28.10^{-2}\ dm^3\ mol^{-1}} - \frac{2,25\ dm^6\ atm\ mol^{-1}.1,00\ mol}{25,0\ dm^6}$$

$P = 4,09\ atm$

Como vemos, a bajas temperaturas y ocupando un volumen relativamente pequeño, el gas ejerce una presión menor que la ideal.

A bajas temperaturas las moléculas se desplazan más lentamente que a temperaturas altas y las fuerzas intermoleculares de atracción se hacen significativas. Esto, unido al pequeño volumen en el cual se halla el gas, produce una cierta tendencia de las moléculas a unirse, con lo cual, el número de choques contra las paredes del recipiente, por unidad de superficie y unidad de tiempo, es menor. Esto explica que la presión calculada en ii) sea menor que la calculada en i).

2.7 *Fórmula mínima y molecular*

La teoría atómico–molecular permitió no sólo explicar hechos experimentales sino también resolver el dilema de Dalton. La aplicación de la hipótesis de Avogadro permitió determinar masas moleculares relativas de sustancias gaseosas, y los datos de composición centesimal, junto con la escala de masas atómicas relativas, permitieron describir completamente la composición del compuesto estudiado. Pero la enunciación de todos estos datos resultaba muy engorrosa, por lo que se buscó una forma más concisa de volcar la información.

Aceptando que toda la materia está formada por átomos de los diferentes elementos y que éstos se combinan entre sí en relaciones definidas para dar compuestos, se adoptó la siguiente convención: a los elementos se los representaba por símbolos (que son letras o combinaciones de letras) y a los compuestos, escribiendo los símbolos de los diferentes elementos que los componen y señalando la cantidad de átomos de cada elemento presentes en una molécula del compuesto, mediante un subíndice. A esta representación se la denomina *fórmula química.*

Veamos a continuación un ejemplo de cómo utilizar los datos experimentales para poder establecer esta fórmula química.

Ejemplo 16

El análisis del propeno gaseoso arrojó los siguientes resultados:

Elementos que lo componen: C, H
Composición centesimal: C: 85,71%: H: 14,29%

Por otra parte, de la tabla de masas atómicas relativas se pueden extraer los valores correspondientes a cada elemento:

masas atómicas relativas: C = 12,0, H = 1,0

Con estos datos podemos calcular cuántos moles de átomos de cada uno de esos elementos están presentes en 100 g de compuesto. ¿Cómo se efectúa este cálculo?

Dividiendo el porcentaje de cada elemento en un dado compuesto por su masa atómica relativa.
En el caso del propeno se obtiene:

12,0 g de C _____ 1 mol de átomos de C
85,71 g de C _____ x = 7,14 moles de átomos de C

1,0 g de H _____ 1 mol de átomos de H
14,29 g de H _____ x = 14,29 moles de átomos de H

Moles de átomos en 100 g de compuesto:

C: 7,14; H: 14,29

Este resultado es una descripción de la composición del propeno

$$C_{7,14}H_{14,29}$$

en la que queda indicada la proporción de moles de átomos de C e H en el compuesto. ¿Cómo podríamos expresar esta misma relación usando números enteros?
Si se considera que hay sólo 1 átomo del elemento presente en menor proporción, en este caso el C, se ve de inmediato que la fórmula es CH_2.

Esta fórmula indica la relación entre los menores números enteros con que se puede expresar la proporción atómica en que el C y el H se encuentran en el propeno. A esta fórmula se la denomina *fórmula mínima.* Podemos calcular la masa relativa de la fórmula mínima por suma de las masas atómicas relativas de los elementos que la componen. En este caso: CH_2: 1.12,0 + 2.1,0 = 14,0. Es decir, que la masa relativa de la fórmula mínima (m.r.f.m.), resulta ser 14,0 en este caso.

Por otra parte, el propeno en CNPT es un gas y en consecuencia, determinando experimentalmente su densidad y utilizando el ooncepto de V_M, es posible determinar su masa molecular relativa:

$$d_{(CNPT)} = \frac{M}{V_{M(CNPT)}} \qquad M = d_{(CNPT)} \cdot V_{M(CNPT)}$$

El valor obtenido para la masa molecular relativa del propeno es 42,0, ya que la masa molar resulta ser igual a 42,0 g mol^{-1}.

Este valor no coincide con la masa relativa de la fórmula mínima, pero es un múltiplo de ésta:

$$42,0 = x \,.\, 14,0$$
$$x = \frac{42,0}{14,0} = 3$$

Por lo tanto, la fórmula mínima del propeno es CH_2 y su fórmula molecular es C_3H_6.

La *fórmula molecular* indica el número de átomos de cada elemento existente en la molécula del compuesto.

Resumiendo:

Propeno: Elementos que lo componen: C, H
Composición centesimal: C: 85,71%; H: 14,29%
Masas atómicas relativas: C = 12,0; H = 1,0
Moles de átomos en 100 g de compuesto: C: 7,14; H: 14,29
Fórmula mínima: CH_2
Masa relativa fórmula mínima: 14,0
Masa molecular relativa: 42,0
Fórmula molecular: C_3H_6

Ejemplo 17:

La metilamina es un compuesto gaseoso de fórmula molecular CH_5N. ¿Qué otros datos se pueden obtener acerca de la misma? Conocida la fórmula molecular se puede calcular la masa molecular relativa, sumando la masa atómica relativa de los elementos que forman el compuesto, teniendo en cuenta la proporción en la que se encuentran.

Mr = 1.12,0 + 5.1,0 + 1.14,0 = 31,0
Masa molecular relativa de CH_5N = 31,0

Además es posible conocer la composición centesimal del compuesto:

$$\%\ C : \frac{12,0}{31,0} \,.\, 100 = 39,0\%\ C$$

$$\%\ H : \frac{5,0}{31,0} \,.\, 100 = 16,0\%\ H$$

$$\%\ N : \frac{14,0}{31,0} \,.\, 100 = 45,0\%\ N$$

Resumiendo:

Metilamina: Fórmula molecular: CH_5N
Elementos que la componen: C, H, N
Masas atómicas relativas: C = 12,0; H = 1,0; N = 14,0.
Masa molecular relativa: 31,0.
Composición centesimal: C: 39,0%; H: 16,0%; N: 45,0%

Se puede agregar a este resumen: fórmula mínima: CH_5N, ya que en ésta los subíndices son los menores números enteros con que se puede expresar la proporción atómica en que los elementos se encuentran en el compuesto. En este caso, la fórmula mínima y la molecular coinciden.

Podemos aplicar los conocimientos adquiridos en la resolución de un problema de cálculo de fórmula mínima y molecular a partir de datos experimentales.

Ejemplo 18:

Un gas X, compuesto por carbono e hidrógeno, tiene una densidad $d = 3{,}54\ g\ dm^{-3}$, a 27°C y 1140 mm Hg. El análisis elemental indicó un porcentaje de carbono de 82,76%. Calcular: a) fórmula mínima; b) fórmula molecular.

Para el cálculo de una fórmula mínima necesitamos los siguientes datos:

— composición centesimal del compuesto.
— masas atómicas relativas de los elementos involucrados.

Para el caso considerado:

— composición centesimal: C: 82,76%; H: 17,24% (el % de H se calcula: 100,00 − 82,76 = 17,24%, ya que el gas analizado contiene como únicos elementos carbono e hidrógeno).
— masas atómicas relativas: C = 12,0; H = 1,0

Interesa ahora calcular el número de moles de átomos de cada elemento por cada 100 g de compuesto:

Para el C:

12,0 g ——— 1 mol de átomos de C

$$82{,}76\ g \text{ ——— } x = \frac{82{,}76\ g \cdot 1\ mol}{12{,}0\ g} = 6{,}89\widehat{6}\ \text{moles de átomos de C}$$

Procediendo en forma análoga para el hidrógeno:

1,0 g ——— 1 mol de átomos de H

$$17{,}24\ g \text{ ——— } x = \frac{17{,}24\ g \cdot 1\ mol}{1{,}0\ g} = 17{,}24\ \text{moles de átomos de H}$$

Para 1 átomo del elemento que se encuentra en menor proporción, ¿cuál es el número de átomos que corresponde al otro elemento?

$$\frac{\text{moles de átomos de hidrógeno}}{\text{moles de átomos de carbono}} = \frac{\text{átomos de H}}{\text{átomos de C}} = \frac{17{,}24}{6{,}89\widehat{6}} = 2{,}5$$

La fórmula sería $C_1H_{2,5}$, pero como no existen fracciones de átomos, la relación expresada con los menores números enteros es:

$\boxed{C_2H_5}$ fórmula mínima

Para calcular la fórmula molecular debemos conocer:

— fórmula mínima
— masa relativa de la fórmula mínima
— masa molecular relativa

O bien:

— fórmula mínima
— atomicidad de la molécula

Volviendo a nuestro problema, ya hemos calculado la fórmula mínima (C_2H_5). La masa relativa de la fórmula mínima es:
2.12,0 + 5.1,0 = 29,0 = m.r.f.m.

Para calcular la masa molecular relativa del compuesto X, podemos aplicar la ecuación general del gas ideal:

$$P.V = n.R.T$$

como $n = \frac{m}{M}$, reemplazando: $P.V = \frac{m}{M} \cdot R.T$

pero $\frac{m}{V} = d$, por lo que, operando matemáticamente, resulta:

$$P.M = \frac{m}{V}.R.T = d.R.T$$

$$\text{luego: } M = \frac{d.R.T}{P} = \frac{3{,}54\ g\ dm^{-3} \cdot 0{,}082\ dm^3\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \cdot 300\ K}{\frac{1140\ mm\ Hg}{760\ mm\ Hg/atm}} =$$

$$= 58{,}0\ g\ mol^{-1}$$

Por lo tanto, la masa molecular relativa es 58,0 = Mr

Como la Mr es 58,0 y la m.r.f.m. es 29,0, la fórmula molecular se obtiene multiplicando cada subíndice de la fórmula mínima por el cociente Mr/m.r.f.m. Este cociente debe dar un valor muy próximo a un número entero (¿por qué en general no da exactamente un número entero?), 2 en este caso; en consecuencia, $\boxed{C_4H_{10}}$

Se procede de manera análoga cuando el compuesto está formado por tres o más elementos.

Ejemplo 19:

Por combustión de 0,50 g de una sustancia formada por C, H y O se obtuvieron 0,69 g de CO_2 y 0,56 g de H_2O. Al vaporizar 1,6 g de esta sustancia se obtuvieron 1,12 dm^3 de vapor en CNPT. Hallar la fórmula molecular. $Ar_C = 12,0$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_O = 16,0$. (Combustión significa reacción del compuesto con la sustancia oxígeno para dar CO_2 y H_2O. Para más detalles, véase capítulo 9.)

Todo el C contenido en el CO_2 obtenido proviene de la sustancia, por lo tanto, como $Mr_{CO_2} = 44,0$ tendremos:

44,0 g CO_2 ———— 12,0 g C
0,69 g CO_2 ———— x = 0,188 g C

Todo el H contenido en el H_2O obtenida proviene de la sustancia, por lo tanto, como $Mr_{H_2O} = 18,0$ tendremos:

18,0 g H_2O ———— 2,0 g H
0,56 g H_2O ———— x = 0,062 g H

Estas cantidades son las masas de C e H que había en los 0,50 g de sustancia inicial. El oxigeno contenido en los mismos lo calculamos por diferencia entre dicha masa y la que corresponde a carbono e hidrógeno:

$$m_{oxigeno} = 0,50\ g - (0,188\ g + 0,062\ g) = 0,25\ g$$

Calculamos ahora el número de moles de átomos de cada elemento presente en los 0,50 g de sustancia

$$n_C = \frac{0,188\ g}{12,0\ g\ mol^{-1}} = 0,016 \text{ moles de átomos de C}$$

$$n_H = \frac{0,062\ g}{1,0\ g\ mol^{-1}} = 0,062 \text{ moles de átomos de H}$$

$$n_O = \frac{0,25\ g}{16,0\ g\ mol^{-1}} = 0,016 \text{ moles de átomos de O}$$

Dividiendo por el número más pequeño:

$$\frac{0,016}{0,016} = 1;\ \frac{0,062}{0,016} = 4;\ \frac{0,016}{0,016} = 1$$

Por lo tanto la fórmula mínima es: $\boxed{C_1H_4O_1}$

Para hallar la fórmula molecular, calculamos la masa molecular relativa de la sustancia, utilizando los datos del enunciado:

1,12 dm^3 (CNPT) ———— 1,6 g
22,4 dm^3 (CNPT) ———— x = 32 g

Por lo tanto Mr = 32
Calculamos m.r.f.m.: 1.12,0 + 4.1,0 + 1.16,0 = 32,0
Resulta entonces que Mr = m.r.f.m., por lo tanto, la fórmula molecular coincide con la fórmula mínima:

Fórmula molecular $\boxed{CH_4O}$

Ejemplo 20:

La fórmula mínima de una sustancia es CH. Se sabe que la molécula es tetratómica. ¿Cuál es su fórmula molecular?
Como la molécula tiene 4 átomos, la suma de los subíndices de la fórmula molecular debe ser 4. Vemos que la suma de los subíndices de la fórmula mínima es 2. Por lo tanto la fórmula molecular será C_2H_2.

Ejemplo 21:

La adrenalina es una hormona que libera el cuerpo humano durante los períodos de tensión e incrementa la velocidad metabólica del cuerpo, como muchos otros compuestos bioquímicos. La adrenalina está compuesta por C, H, O y N. Su composición ponderal es: 56,8% C; 6,5% H; 28,4% O y 8,3% N. Hallar la fórmula mínima. $Ar_C = 12,0$; $Ar_O = 16,0$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_N = 14,0$.
Números de moles de átomos de cada elemento en 100 g de adrenalina:

$$C: \frac{56,8\ g}{12,0\ g\ mol^{-1}} = 4,73 \text{ moles de átomos}$$

$$H: \frac{6,5\ g}{1,0\ g\ mol^{-1}} = 6,5 \text{ moles de átomos}$$

$$O: \frac{28,4\ g}{16,0\ g\ mol^{-1}} = 1,78 \text{ moles de átomos}$$

$$N: \frac{8,3\ g}{14,0\ g\ mol^{-1}} = 0,59 \text{ moles de átomos}$$

Buscamos ahora la relación atómica, dividiendo todos estos valores por el menor de ellos:

$$\frac{\text{átomos de C}}{\text{átomos de N}} = \frac{4,73}{0,59} = 8; \quad \frac{\text{átomos de H}}{\text{átomos de N}} = \frac{6,5}{0,59} = 11;$$

$$\frac{\text{átomos de O}}{\text{átomos de N}} = \frac{1,78}{0,59} = 3$$

La fórmula mínima es: $C_8H_{11}O_3N$

Como hemos visto, para hallar la fórmula molecular de una sustancia cuya fórmula mínima conocemos, es muy útil tener su masa molecular relativa. En muchas oportunidades el valor de la masa molecular relativa se conoce en forma aproximada (por provenir, por ejemplo, de experiencias no muy precisas), pero igualmente nos permite hallar la fórmula molecular y entonces la masa molecular relativa más exacta se calcula a partir de las masas atómicas relativas de los elementos que constituyen la molécula.

Ejemplo 22:

La fórmula mínima de un compuesto es CH. Se sabe que 255 cm^3 de su vapor medido a 20°C y 770 mm Hg tienen una masa de 0,881 g. Hallar la fórmula molecular.

Vimos que:

$$M = \frac{m.R.T}{P.V} = \frac{0,881\ g.0,082\ dm^3\ atm\ mol^{-1}K^{-1}.\ 293\ K}{\frac{770\ mmHg}{760\ mmHg}\ .\ 0,255\ dm^3}$$

$= 81,9\ g\ mol^{-1}$

m.r.f.m. = 1.12,0 + 1.1,0 = 13,0

La fórmula molecular puede ser CH, C_2H_2, C_3H_3, etc. ¿Cuál corresponde a una masa relativa de 81,9?

81,9 = x.13,0
x = 6,3

Sabemos que la fórmula molecular corresponde a una, múltiplo entero de la fórmula mínima. Por lo tanto, la fórmula molecular del compuesto es C_6H_6 y su masa molecular relativa es 78,0. La diferencia con el valor de 81,9 se debe a errores experimentales.

En general, para encontrar la fórmula de un compuesto se lo hace por diferentes métodos para verificar resultados.

Cabe destacar que las leyes de los gases nos han permitido calcular la masa molecular relativa de sustancias volátiles, pero gran parte de sustancias son sólidos difícilmente vaporizables. Existen otros métodos para determinar masas moleculares relativas que no implican la necesidad de trabajar con las sustancias en estado gaseoso.

Guía de estudio

1. Enunciar las leyes de Lavoisier, Proust y Dalton.
2. ¿Cuáles son los postulados de la teoría atómica de Dalton?
3. ¿Cómo explica la teoría atómica cada una de las leyes gravimétricas?
4. ¿Qué razonamiento utilizó Dalton para proponer una escala de masas relativas de átomos? ¿Qué patrón propuso y por qué? ¿Con qué dificultad se encontró Dalton?
5. Enunciar la ley de Boyle-Mariotte. Expresarla matemáticamente. ¿Qué unidades se pueden usar para los cálculos?
6. Enunciar las leyes de Charles y Gary-Lussac. Expresarlas matemáticamente. ¿Qué unidades se pueden usar para los cálculos?
7. ¿Por qué es conveniente adoptar una escala absoluta de temperatura? ¿Por qué se llama absoluta?
8. Expresar la ecuación de estado del gas ideal.
9. ¿Qué es un gas ideal? ¿Existe?
10. ¿De qué depende el valor numérico de la relación $\frac{P.V}{T}$?
11. ¿En qué condiciones el comportamiento de un gas real se aproxima al de un gas ideal?
12. Enunciar las hipótesis de la teoría cinética de los gases.
13. Definir presión parcial de un componente en una mezcla gaseosa.
14. Enunciar la ley de las preciones parciales.
15. Enunciar la ley de las combinaciones gaseosas de Gay-Lussac.
16. ¿Qué postula Dalton sobre la naturaleza de las partículas gaseosas (sustancias simples y compuestas)?
17. ¿Es posible explicar los hechos experimentales generalizados por Gay-Lussac a través de la teoría de Dalton? Fundamentar la respuesta.
18. ¿Cuál fue el concepto que introdujo Avogadro que permitió explicar las leyes volumétricas?
19. Enunciar la hipótesis de Avogadro.
20. Explicar mediante la teoría de Dalton y la hipótesis de Avogadro las leyes volumétricas.
21. ¿Cómo se puede construir una tabla de masas moleculares relativas de sustancias gaseosas utilizando datos de densidad? ¿Qué patrones de referencia se conocen?
22. Conociendo masas moleculares relativas y composición centesimal de sustancias, ¿cómo se puede calcular la masa atómica relativa (Ar) de un elemento presente en esas sustancias?
23. Definir masa atómica relativa y masa molecular relativa.
24. Definir volumen molar de un gas. ¿De qué depende su valor numérico?
25. Definir constante universal de los gases. ¿De qué depende su valor numérico?
26. ¿Cómo se obtiene la masa molecular relativa de un gas, conociendo su densidad, presión y temperatura?
27. ¿Qué indica la constante de Avogadro? Relacionar la constante de Avogadro con los conceptos de mol y volumen molar.
28. ¿Cómo se explica que el comportamiento de un gas real se aleje del comportamiento ideal?
29. ¿ Qué significado tiene cada uno de los términos que aparece en la ecuación de van der Waals?
30. ¿Qué datos se utilizan para determinar la fórmula mínima de un compuesto? ¿Y para la fórmula molecular?

Ejercitación

1. Una cierta masa de magnesio reacciona químicamente con 80 g de oxígeno produciendo 200 g de óxido de magnesio. Indicar cuántos gramos de magnesio han reaccionado. ¿En qué se basa para resolver este problema?

R: 120 g

2. Considerar los siguientes datos experimentales, en los que la sustancia simple X y la sustancia simple Y se combinan para formar uno o más compuestos (completar los espacios en blanco), sabiendo que en todos los casos X e Y reaccionan totalmente.

	Gramos de X	Gramos de Y	Gramos de compuesto
Experiencia 1	12,16	8,00	
Experiencia 2	9,12		15,12
Experiencia 3		4,00	10,08

Indicar si las muestras pueden corresponder a un mismo compuesto o no. ¿En qué basa su respuesta?

3. El 70,0% m/m de un óxido de hierro, es hierro.
   a) ¿Cuánto hierro podrá extraerse de 350 g de este compuesto?
   b) ¿Qué masa de oxígeno puede obtenerse a partir de dicha cantidad de óxido?

R: a) 245 g; b) 105 g

4. Se realiza una experiencia donde se mezclan 7,1 g de cloro con 0,40 g de hidrógeno con el objeto de obtener cloruro de hidrógeno. Se sabe además que en 36,5 g de cloruro de hidrógeno hay 1,00 g de hidrógeno.
   a) ¿Cuál es la relación numérica $m_{cloro}/m_{hidrógeno}$ en el cloruro de hidrógeno?
   b) ¿Qué masa de dicho compuesto se obtendrá en la experiencia realizada?
   c) ¿Cuál es la masa del sistema final?

   d) ¿A qué se debe la diferencia de los resultados correspondientes a los ítem b) y c)?

R: a) 35,5; b) 7,3 g; c) 7,5 g

5. En el proceso de reducción de un mineral de hierro en un alto horno, se saca una muestra de arrabio por cada turno de trabajo. Los resultados de los análisis de muestras son:

	% Fe	% C	% Si	% Mn
1	94,10	3,78	1,20	0,80
2	94,32	3,52	1,17	0,80
3	93,68	4,02	1,12	0,78
4	93,95	3,81	1,19	0,82

¿Se puede decir que el arrabio es un compuesto o una mezcla? ¿En qué se basa para contestar?

6. Se analizan dos muestras formadas por sodio y oxígeno:

I (6,2 g) { 4,6 g de sodio; 1,60 g de oxígeno

II (9,3 g) { 6,9 g de sodio; 2,40 g de oxígeno

Con estos datos:

a) Verificar si las muestras pueden corresponder a la misma sustancia. ¿En qué basa su respuesta?
b) ¿Cuántos gramos de compuesto se obtienen a partir de 50 g de oxígeno?

R: b) 194 g

7. Se analizan dos muestras de óxido de cobre con los siguientes resultados:

Muestra	m_{cobre}(g)	$m_{oxígeno}$(g)
I	6,35	1,60
II	25,4	3,20

   a) Se puede tratar del mismo óxido? ¿En qué se basa para dar su respuesta?
   b) Verificar si se cumple la ley de Dalton.

8. Analizar las siguientes afirmaciones e indicar cuáles de ellas son correctas y cuáles son falsas. Justificar en ambos casos.

   a) La relación de masas m_A/m_B en un compuesto formado por los ele-

mentos A y B debe ser siempre un número entero y pequeño.
b) Si la relación de Proust masa de cobre/masa de oxígeno en muestras de un determinado óxido de cobre es 4,0, el porcentaje de cobre en ese óxido es 80% m/m.
c) Según la teoría de Dalton, la relación entre las masas de dos elementos X e Y involucrados en la formación de un compuesto es igual a la relación entre las masas de un átomo de X y un átomo de Y.
d) Para dos compuestos diferentes formados por los elementos A y B, la ley de Dalton establece que:

$$\frac{(m_A)\ \text{comp. I}}{(m_A)\ \text{comp. II}} \cdot \frac{(m_B)\ \text{comp. I}}{(m_B)\ \text{comp. II}}$$

es una relación de números enteros y pequeños.

9. Se analizaron dos muestras de ácido sulfúrico con los siguientes resultados:

Muestra	m_{azufre}	$m_{oxígeno}$	$m_{hidrógeno}$
I	16 g	32 g	1 g
II	32,65 g	65,3 g	2,04 g

a) Establecer si el ácido sulfúrico es un compuesto.
b) ¿Se verifica la ley de Proust en el caso de un compuesto formado por tres elementos?

10. Un análisis de 5 muestras conteniendo los elementos A y B dio los siguientes resultados:

Muestra	Masa de A(g)	Masa de B(g)
I	28	50
II	14	25
III	14	12,5
IV	14	37,5
V	50	28

Una de las muestras es una mezcla, mientras que las otras cuatro son compuestos.

a) ¿Qué muestras pueden ser del mismo compuesto?
b) ¿En qué ley se basó para dar su respuesta?
c) ¿Hay compuestos diferentes? Analizar si se cumple entre ellos la ley de Dalton.
d) ¿Cuál de las muestras es una mezcla?

11. Al analizar una muestra de metano se encontró que 16 g de la misma

contenían 12 g de carbono y 4,0 g de hidrógeno. Se hicieron reaccionar 14 g de carbono con 10 g de hidrógeno y el único compuesto que se obtuvo fue metano. Calcular la composición centesimal del sistema final.

R: 78% m/m metano, 22% m/m hidrógeno.

12. Al analizar unas muestras de un óxido de cloro se encontró una relación $m_{Cl}/m_O = 1,479$. Se desea saber:
a) Qué masa de cloro sería necesaria para obtener, por reacción con oxígeno, 50,0 g de dicho óxido.
b) Si al analizar otra muestra de un óxido de cloro se comprobó que contenía 47,02% de cloro, ¿se puede tratar del mismo óxido? Justificar.
c) Si su respuesta anterior fue negativa, verificar el cumplimiento de la ley de Dalton.

R: a) 29,8 g; b) no; c) 3/5.

13. Se sabe que 5,0 g de un gas ocupan 2,0 dm^3 a 20°C y 0,50 atm. ¿Cuál es su volumen en condiciones normales de presión y temperatura?

R: 0,93 dm^3

14. La válvula de seguridad de una caldera se abre cuando la presión interna alcanza 12,5 atm. Para que esto ocurra, ¿a qué temperatura debe llegar el gas si la caldera trabaja normalmente a 2,00 atm y 120°C? (Aunque es una aproximación bastante grosera suponer que el vapor de agua se comporta como un gas ideal).

R: $2,18.10^3$°C

15. Se tiene un cilindro de 1000 cm^3 con gas nitrógeno originalmente a una presión de 0,75 atm y 10°C. Se coloca al sol, por lo que la temperatura del gas se eleva en 28°C. ¿Cuál es la nueva presión a la que llega el gas?

R: 0,8 atm

16. ¿Cuál es la variación de temperatura que sufre un gas que inicialmente está a 20,0°C, 2,00 atm y ocupa un volumen de 33.000 mm^3 si se lo lleva a una presión de 0,30 atm y a un volumen de 99.000 mm^3?

R: − 161°C

17. 10 cm^3 de un gas, medido en CNPT, se introducen en un recipiente de 100 cm^3 sin variar su temperatura. Calcular la presión que ejercerá el gas en las nuevas condiciones.

R: 0,10 atm

18. Sabiendo que 1,00 dm^3 de oxígeno se encuentra a 1520 mm Hg y 30°C, calcular qué presión soportará la misma cantidad de oxígeno cuando ocupe 200 cm^3 y la temperatura sea de − 20°C.

R: 8,4 atm

19. Cuando se mide la densidad de los gases oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2) a 25°C se obtienen los valores 1,31 g dm^{-3}, 1,15 g dm^{-3} y 1,80 g dm^{-3}, respectivamente.

a) Comparar las masas de volúmenes iguales de estos gases.
b) En base al concepto de "volúmenes iguales-números iguales" de Avogadro, ¿qué relación hay entre los datos obtenidos en a) y la comparación de masas de moléculas individuales?
c) Si se toma como estandar el valor 16,00 unidades de masa atómica para la masa relativa de un átomo de oxígeno, o sea 32,00 unidades de masa atómica para la masa relativa de una molécula diatómica de oxígeno, ¿cuál es la masa relativa de una molécula de nitrógeno y una de dióxido de carbono?

R: $Mr_{N_2} = 28,1$; $Mr_{Co_2} = 44,0$

20. El amoníaco gaseoso se puede formar a partir de nitrógeno e hidrógeno gaseosos. Es un hecho experimental que:

1 volumen de nitrógeno + 3 volúmenes de hidrógeno ——→ 2 volúmenes de amoníaco.

Suponer que hay 100 moléculas de nitrógeno en 1 volumen de nitrógeno y 300 moléculas de hidrógeno en los 3 volúmenes de hidrógeno, ambos gaseosos.
Suponer también que el hidrógeno y el nitrógeno son diatómicos.

a) Enunciar la hipótesis de Avogadro e indicar cómo ilustra las suposiciones anteriores.
b) De acuerdo con la hipótesis de Avogadro y las afirmaciones anteriores, ¿cuántas moléculas de amoníaco gaseoso deben formarse en la reacción anterior?
c) Basándose en la ley de conservación de la masa, ¿cuántos átomos de hidrógeno y de nitrógeno habrá en los dos volúmenes de amoníaco que se formaron?
d) En base a los datos y suposiciones anteriores predecir la fórmula molecular del amoníaco.

21. Dada la reacción:

1 vol. de hidrógeno + 1 vol. de cloro ——→ 2 vol. de cloruro de hidrógeno

Demostrar, utilizando la teoría atómico-molecular, que no puede haber un número impar de átomos en la molécula de hidrógeno y un número par de átomos en la molécula de cloro.

22. Al hacer reaccionar amoníaco, NH_3 (g), con oxígeno, O_2 (g), se obtiene agua, H_2O (g), y una sustancia X (g). Habiendo realizado todas las mediciones de volúmenes en iguales condiciones de presión y temperatura, se obtuvo que:

4 vol. de NH_3 + 5 vol. de O_2 ——→ 6 vol. de H_2O + 4 vol. de X (g)

Hallar la fórmula molecular de X. Nota: (g) significa estado gaseoso.

R: NO

23. Cuando el hidrógeno se combina con el oxígeno para dar agua (todos en estado gaseoso), la relación entre los volúmenes de reactivos y productos, todos ellos medidos en iguales condiciones de presión y temperatura, es:

2 : 1 : 2

Calcular:
a) El volumen de oxígeno que reacciona con 10 dm^3 de hidrógeno, ambos medidos en CNPT.
b) Si se mezclan 200 dm^3 de hidrógeno y 200 dm^3 de oxígeno, ambos en CNPT, y se provoca la reacción, ¿qué reactivo está en exceso y cuál es el volumen excedente medido en CNPT?
c) El volumen de producto obtenido en el caso a), si se lo mide a 1520 mm Hg y 200°C.

R: a) 5 dm^3 de oxígeno; b) 100 dm^3 de oxígeno; c) 8,7 dm^3

24. En condiciones normales, 1 dm^3 de oxígeno tiene una masa de 1,429 g y 1 dm^3 de hidrógeno 0,089 g. ¿Qué significado físico tiene la relación $d_{oxígeno}/d_{hidrógeno}$? (d = densidad).

25. ¿Cuál es la densidad en g dm^{-3} del gas propano (C_3H_8) ($M_r = 44$) en condiciones normales?

R: 1,97 g dm^{-3}

26. Hallar la masa atómica relativa del elemento X conociendo los siguientes datos de diferentes compuestos que contienen X.

Compuesto gaseoso	Densidad en CNPT (g dm^{-3})	% m/m de X
A	8,86	40,28
B	1,34	53,33
C	2,05	69,57
D	2,14	100
E	1,96	36,36

R: $Ar_X = 16,0$

27. Al medir la densidad de cierta sustancia simple gaseosa a varias presiones se encontró que a 1 atm y 0° C era 1, 787 g, dm^{-3}. En las mismas condiciones, la densidad del gas oxígeno es 1,428 g.dm^{-3}. ¿Cuál es la masa molecular relativa del gas desconocido?
Dato: $M_{r_{O_2}} = 32,0$

R: Mr = 40

28. La densidad del cloro gaseoso es 3,17 g dm^{-3} en condiciones normales. Calcular la atomicidad de la molécula de cloro.
Datos: densidad del oxígeno en condiciones normales = 1,428 g dm^{-3}

$Ar_O = 16$ $Ar_{Cl} = 35,5$
atomicidad del oxígeno = 2.

R: 2

29. Si 400 cm^3 de gas acetileno en condiciones normales tienen una masa de 0,4652 g, hallar su densidad en dichas condiciones. Calcular la masa molecular relativa del acetileno.

R: d = 1,163 g dm^{-3}; Mr = 26,0

30. Sabiendo que el volumen molar de un gas es 22,4 dm^3 en CNPT, calcular el volumen molar a 100° C y 760 mm Hg.

R: 30,6 dm^3

31. Una mezcla formada por 5,50 g de N_2O (g) y 0,10 moles de CO_2 (g) ejerce una presión de 1,0 atm, siendo su temperatura de 0°C. ¿Qué volumen ocupa dicha mezcla gaseosa? Dato: $Mr_{N_2O} = 44$.

R: 5,0 dm^3

32. Analizar las siguientes afirmaciones y decir cuáles de ellas son correctas y cuáles no, justificando la respuesta.

a) La densidad de un gas es directamente proporcional a su masa molecular relativa.
b) 3 g de oxígeno y 3 g de nitrógeno ocupan el mismo volumen para igual presión y temperatura.
c) En un recipiente de volumen fijo que contiene un determinado gas se observa que, si se triplica la temperatura centígrada, también se triplica la presión.

33. ¿Cuántas moléculas están presentes en 5 g de tetracloruro de carbono? Mr = 154.

R: $1,9.10^{22}$ moléculas

34. ¿Cuántos gramos de amoniaco se encuentran en un volumen de 22,4 dm^3 a temperatura y presión normales? ¿Cuántas moléculas de amoniaco hay en ese volumen? ¿Cuál es la masa de una molécula de amoníaco? Mr = 17.

R: 17 g; $6,02.10^{23}$ moléculas; $2,8.10^{-23}$ g

35. ¿Cuál es la masa de 3,70 moles de moléculas de dióxido de carbono y cuál es el número de moléculas correspondientes? Mr = 44,0

R: 162,8 g; $2,23.10^{24}$ moléculas

36. Si hubiese que repartir un mol de átomos de oro entre toda la población mundial (3.200 millones de personas), ¿cuántos átomos corresponderán a cada uno y cuál sería la masa de esa fracción? $Ar_{Au} = 197$

R: $1,882.10^{14}$átomos; $6,16.10^{-8}$g

37. ¿Cuántos moles de una sustancia corresponden a $1,2.10^{23}$ moléculas?

R: 0,20 moles

38. ¿Cuántas moléculas de nitrógeno tienen la misma masa que 0,10 moles de cloro? $Ar_N = 14$; $Ar_{Cl} = 35,5$

R: $1,5.10^{23}$ moléculas

39. ¿Cuántos átomos, moles de átomos, moléculas y moles de moléculas se encuentran en 0,036 g de hidrógeno a temperatura ambiente? $Ar_H = 1,0$.

R: $2,2.10^{22}$ átomos; 0,036 moles de átomos; $1,1.10^{22}$ moléculas; 0,018 moles de moléculas

40. ¿Qué masa de cloro tiene el mismo número de átomos que 500 g de oxígeno? $Ar_{Cl} = 35,5$; $Ar_0 = 16,0$

R: $1,11.10^3$ g

41. a) ¿Cuántos gramos de gas metano (Mr = 16) debe haber en un recipiente de 44,8 dm^3 en condiciones normales?
b) Si se conservan las mismas condiciones de presión, temperatura y volumen, pero el recipiente contiene además 0,5 moles de gas etano (Mr = 30), ¿cuántos gramos de metano gaseoso deben estar presentes, además del etano?

R: a) 32 g; b) 24 g

42. ¿Cuál es el volumen molar del agua en cada una de las siguientes condiciones?:
a) estado sólido, a 0°C, d = 0,915 g cm^{-3}
b) estado líquido, a 4°C, d = 1,000 g cm^{-3}
c) estado gaseoso, a 100°C y 1 atm, d = $5,88.10^{-4}$g cm^{-3}

$Mr_{H_2O} = 18,0$ R: a) 19,7 cm^3; b) 18,0 cm^3; c) $3,06.10^4$ cm^3

43. Para cada una de las siguientes afirmaciones, indicar si es correcta o no. Justificar.
a) en ½ mol de moléculas de oxígeno hay igual número de moléculas que en 11,2 dm^3 de amoniaco gaseoso en CNPT.
b) En 11,2 dm^3 de gas ideal hay $3,01.10^{23}$ moléculas.
c) 1 mol de un gas a 1520 mm Hg y 273°C ocupa un volumen de 22,4 dm^3
d) La masa de 1,1 moles de amoniaco (NH_3) es mayor que la de 33,6 dm^3 de la misma sustancia en estado gaseoso en CNPT.

c) Un mol de gas ocupa un volumen de 22,4 dm^3 únicamente cuando se encuentra en CNPT.

f) Volúmenes molares de gases distintos, en diferentes condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de moléculas.

$Ar_N = 14$; $Ar_H = 1,0$

44. Clasificar los siguientes enunciados en correctos o no, justificando cada respuesta.
    a) 32 g de azufre contienen el mismo número de átomos que 1 gramo de hidrógeno gaseoso.
    b) 10 g de hidrógeno (H_2) y 10 g de oxígeno (O_2) contienen igual número de átomos.
    c) La masa atómica de un elemento es la masa en gramos de un átomo de ese elemento.
    d) El número de átomos que hay en 10 g de nitrógeno (N_2) es igual al número de moléculas que hay en 5 g de nitrógeno.
    e) El número de moléculas que hay en 71 g de cloro (Cl_2) es igual al número de moléculas que hay en 5 g de nitrógeno.
    f) El número de moléculas que hay en 71 g de cloro (Cl_2) es igual al número de moléculas que hay en 22,4 dm^3 del mismo gas en condiciones normales.
    g) 1 g de azufre (S) contiene menos átomos que 1 g de potasio (K).
    $Ar_S = 32$; $Ar_O = 16$; $Ar_K = 39$; $Ar_N = 14$; $Ar_H = 1$; $Ar_{Cl} = 35,5$

45. Se tiene un recipiente de 44,8 dm^3 lleno con nitrógeno gaseoso en CNPT. Si a ese mismo recipiente se le agrega 1,0 mol de oxígeno gaseoso, ¿cuál será la nueva presión del recipiente, si la temperatura se mantuvo constante?

    R: 1,5 atm

46. Graficar P V/ RT en función de P para 1 mol de gas ideal a 0° C y presiones de 1 atm, 50 atm, 100 atm, 200 atm, 400 atm y 800 atm.

47. Teniendo en cuenta los siguientes datos experimentales, correspondientes a 1 mol de nitrógeno a 0° C, graficar PV/RT en función de P.

P (atm)	V (dm^3)
1	22,39
50	0,441
100	0,220
200	0,116
400	0,070
800	0,050

48. Comparar las gráficas obtenidas en 46 y 47.

49. Una muestra de hidracina contiene 12,5% de H y 87,5% de N. ¿Cuál es la fórmula mínima? Si Mr = 32,0 ¿cuál es la fórmula molecular?
    $Ar_N = 14,0$; $Ar_H = 1,0$

    R: f.m. = NH_2; F.M. = N_2H_4

50. Dadas las siguientes composiciones centesimales, hallar las fórmulas mínimas y moleculares de los compuestos:
    a) C = 40,00%; H = 6,66%; 0 = 53,33%
    Mr = 60,0; $Ar_C = 12,0$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_O = 16.0$
    b) I = 59,34%; O = 22,42%; K = 18,22%
    Mr = 214; $Ar_I = 127$; $Ar_K = 39,1$; $Ar_O = 16,0$

    R: a) CH_2O y $C_2H_4O_2$; b) KIO_3 y KIO_3

51. Una muestra de un óxido de hierro que tenía una masa de 1,60 g fue calentada en una corriente de hidrógeno, obteniéndose 1,12 g de Fe metálico. ¿Cuál es la fórmula mínima del óxido de Fe? $Ar_{Fe} = 56$; $Ar_O = 16,0$

    R: Fe_2O_3

52. Un compuesto está formado por S, O y Ca. Si 13,6 g del compuesto tienen 4,0 g de Ca, mientras que 68 g de la misma sustancia tienen 16 g de S, ¿cuál es la fórmula mínima? $Ar_S = 32$; $Ar_O = 16$; $Ar_{Ca} = 40$

    R: $CaSO_4$

53. Hallar la fórmula molecular de un compuesto que contiene 92,3% de C y 7,7% de H si 2,2 g de su vapor ocupan 628 cm^3 en CNPT.
    $Ar_C = 12$; $Ar_H = 1,0$

    R: C_6H_6

54. Una sustancia gaseosa está formada por 48 g de carbono y 12 g de hidrógeno. ¿Cuál es su fórmula mínima? Si la densidad del gas es 1,34 g dm^{-3} en CNPT, ¿cuál es su fórmula molecular? $Ar_C = 12$; $Ar_H = 1,0$

    R: CH_3 y C_2H_6

55. Un compuesto orgánico conteniendo C, H y O fue analizado y se encontró que 2,734 g dieron por combustión 6,004 g de CO_2 y 3,280 g de H_2O. Averiguar su fórmula mínima. $Ar_H = 1,0$; $Ar_C = 12$; $Ar_O = 16$.

    R: C_3H_8O

56. Un compuesto que contiene solamente C e H dio por análisis C = 82,66%; H = 17,34%. Su densidad de vapor es 0,2308 g dm^{-3} a 30° C y 75 mm

Hg. Determinar su masa molecular relativa y su fórmula molecular.
$Ar_C = 12$; $Ar_H = 1,0$

R: 58; C_4H_{10}

57. Una muestra de 15,00 g de una sal $Na_2SO_4 \times H_2O$ contenía 7,05 g de agua. Determinar la fórmula de la sal. $Ar_S = 32$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_O = 16$; $Ar_{Na} = 23$.

R: $Na_2SO_4.7H_2O$

58. Un compuesto orgánico que contenía sólo H y C fue quemado en corriente de O_2, encontrándose que 0,210 g daban 0,660 g de CO_2. La densidad del vapor de este compuesto es de 1,87 g dm^{-3} a 273 K y 1 atm. ¿Cuál es su fórmula molecular? $Ar_C = 12$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_O = 16$.

R: C_3H_6

59. A partir de 90 mg de un compuesto orgánico oxigenado se obtuvo por combustión 132 mg de CO_2 y 54 mg de H_2O. Sabiendo que la molécula de dicha sustancia tiene 12 átomos, calcular su fórmula molecular.

R: $C_3H_6O_3$

60. Un compuesto orgánico oxigenado se quema y a partir de 5,8 g del mismo se obtienen 6,72 dm^3 de CO_2, medidos en CNPT y una cantidad de H_2O que contiene $1,806.10^{23}$ átomos de oxígeno. Luego se toma un cilindro vacío de 10 kg de masa y 10 dm^3 de volumen y se llena con el compuesto en estado gaseoso, a 400 K y 1 atm de presión. El cilindro lleno tiene una masa de 10,03537 kg. Calcular:
a) Fórmula mínima del compuesto
b) Masa molecular relativa
c) Fórmula molecular

R: a) C_3H_6O; b) 116; c) $C_6H_{12}O_2$

61. Una muestra de 0,596 g de un compuesto que contiene boro e hidrógeno ocupa 484 cm^3 a 283 K y 1,02 atm. Cuando el compuesto se quemó en exceso de oxígeno, se obtuvo 1,17 g de H_2O y el boro se recuperó como B_2O_3. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto? ¿Cuánto B_2O_3 se obtuvo en la combustión? $Ar_O = 16$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_B = 11$.

R: B_2H_6; 1,49 g

62. Una muestra de 0,578 g de estaño se trató con flúor gaseoso y se obtuvieron 0,944 g de un compuesto de flúor y estaño. ¿Cuál es la fórmula mínima de este compuesto?
$Ar_{Sn} = 119$ $Ar_F = 19,0$

R: SnF_4

63. Un recipiente de vidrio tiene una masa de 108,11 g después que se ha hecho vacío en él. Al introducir oxígeno gaseoso, siendo la presión de 1 atm y la temperatura de 25° C, la masa del sistema es de 109,56 g. Si en lugar de oxígeno se introduce una muestra de otro gas, la masa del sistema resulta ser de 111,01 g siendo la presión de 1 atm y la temperatura de 25°C. ¿Cuál de las siguientes fórmulas moleculares, para el gas desconocido, concuerda con los datos: CO_2; Si_2H_6; SCO; SO_2; NF_3; SO_3? $A_{rC} = 12$; $Ar_O = 16$; $Ar_H = 1,0$; $Ar_S = 32$; $Ar_N = 14$; $Ar_F = 19$; $Ar_{Si} = 28$

R: SO_2

64. 8,0 g de un gas X ocupan un volumen de 5,6 dm^3 a 2,00 atm y 0° C.
Calcular:
a) El volumen que ocupa esa masa de gas X en condiciones normales de presión y temperatura.
b) La masa molar de X.
c) La densidad del gas X en condiciones normales y en las condiciones iniciales.
d) El número de moles de moléculas que contiene.
e) El número de moléculas contenidas en 10,0 g de X.
f) Si se tiene la información que en 64 g del compuesto X hay 16,0 moles de átomos de hidrógeno, y que además X es un hidrocarburo (constituído solamente por carbono e hidrógeno), calcular:
Fórmula mínima de X
Fórmula molecular de X

R: a) 11,2 dm^3; b) 16,0 g mol^{-1}; c) 0,714 g dm^{-3}; 1,43 g dm^{-3}; d) 0,50 mol; e) $3,76.10^{23}$ moléculas; f) CH_4; CH_4

65. La fórmula mínima de un óxido de un metal es M_2O_3; se sabe que dicho óxido contiene 68,4% m/m del metal. ¿cuál es la masa atómica relativa del metal?
$Ar_O = 16$

R: 52

66. La masa molecular relativa de una sustancia simple es 124; si la masa atómica absoluta (masa de 1 átomo) es $5,149.10^{-23}$ g. ¿cuál es su atomicidad?

R:4

67. Dados los compuestos RTO_3 y RT_2O_5, calcular la masa atómica relativa de R y de T, sabiendo que el primer compuesto tiene 17,36 % m/m de oxígeno y el segundo 20,01 % m/m de oxígeno. $Ar_O = 16,00$

R: $Ar_R = 137,2$; $Ar_T = 91,3$

68. R y T se combinan para dar R_2T_3 y RT_2. Si 0,15 moles de cada uno de dichos compuestos tienen una masa de 15,9 g y 9,3 g respectivamente, ¿cuál es la masa atómica relativa de c/u de los elementos?

R: $Ar_R = 26$; $Ar_T = 13$

69. Se dispone de tres muestras de gases M, Q y Z, de los que se sabe que están constituídos solamente por carbono e hidrógeno. Se realizan con ellas las siguientes experiencias:

i) 6 g de la muestra M dan por combustión un volumen de CO_2 que contiene 0,8 moles de átomos de oxígeno; además se produce agua.

ii) 14 g de la muestra Q dan por combustión 18 g de agua, además de CO_2.

iii) 5,2 g de la muestra Z dan por combustión 17,93 dm^3 de CO_2 medidos a 0,5 atm y 0° C, además de agua.

a) calcular la fórmula mínima de los compuestos que constituyen cada muestra.

b) discutir si los gases pertenecientes a las tres muestras pueden ser el mismo compuesto o bien son compuestos diferentes. De darse este último caso, verificar la ley de Dalton entre los distintos gases.

c) sabiendo que:
masa de 1 molécula de M = $4{,}98.10^{-23}$ g;
masa de 1 molécula de Q = $4{,}65.10^{-23}$ g;

$$\text{relación entre } \frac{Mr\,(Z)}{mrfm\,(Z)} = 2$$

Encontrar las fórmulas moleculares de los gases correspondientes a las tres muestras.

R: a) CH_3; CH_2; CH; c) C_2H_6; C_2H_4; C_2H_2

CAPÍTULO 3

ESTRUCTURA ATÓMICA

Con el desarrollo de la teoría atómica de Dalton, formulada en 1803, se dieron los primeros pasos sobre el conocimiento de la estructura de la materia. Esta teoría permitió explicar en forma sencilla las leyes gravimétricas. Pero es recién a fines del siglo XIX cuando comenzaron a realizarse las experiencias que permitieron el desarrollo de la teoría atómica moderna.

3.1 *Naturaleza eléctrica de la materia*

A mediados del siglo XIX (1834) Michael Faraday informó resultados de experimentos que mostraban que el pasaje de corriente eléctrica a través de soluciones acuosas de algunas sustancias producía cambios químicos. Posteriormente (1874), G. Stoney indicó que tales hechos podían interpretarse postulando la existencia de unidades discretas de carga eléctrica, sugiriendo para cada una de ellas el nombre de *electrón*.

Contemporáneamente, los físicos realizaban experimentos sobre conducción eléctrica a través de gases, los cuales permitieron establecer la existencia del electrón y determinar algunas de sus propiedades.

Estos experimentos fueron realizados en tubos de descarga que contenían un gas a muy baja presión y dos electrodos o placas metálicas conectadas a una fuente de potencial elevado. La conexión produce una descarga de rayos, visible por su resplandor. A estos *rayos* se los llamó *catódicos*, porque se originan en el electrodo negativo (cátodo) y se dirigen al polo positivo (ánodo) (Figura 3.1).

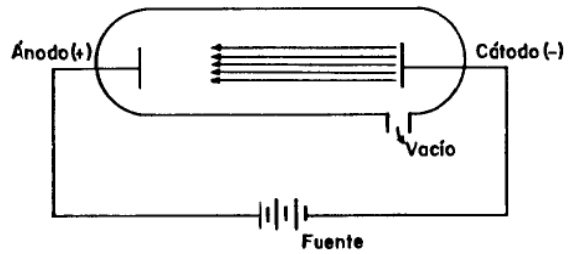


Figura 3.1

En 1879 Crookes demostró experimentalmente que estos rayos se desplazaban en línea recta y tenían carga eléctrica. En 1897 Thomson realizó una serie de experiencias que revelaban la presencia de cargas negativas en los rayos catódicos. Otras experiencias consistieron en interponer objetos tales como láminas metálicas en la trayectoria de los rayos. Estos objetos se calentaban cuando los rayos chocaban contra ellos.- ¿Qué conclusiones se pudieron extraer de estas experiencias? Que los rayos catódicos tienen naturaleza corpuscular.

Estos rayos que provienen del material del cátodo mantienen las mismas características al cambiar el gas del tubo o el metal del cátodo. ¿Qué información adicional ofrecieron estos hechos? Que las partículas o corpúsculos que constituyen los rayos son constituyentes comunes a todos los materiales.

Resumiendo, los rayos catódicos se desplazan en línea recta, tienen carga eléctrica negativa y presentan naturaleza corpuscular. Las partículas que forman los rayos catódicos son partículas universales comunes a todos los átomos y sus propiedades concuerdan con las postuladas por Stoney para el electrón. Evidentemente, se tuvo que abandonar la idea de átomo indivisible propuesta por Dalton.

Todas las sustancias que se encuentran en la naturaleza son eléctricamente neutras. Entonces, si en los gases usados por Thomson dentro del tubo de descarga (hidrógeno, dióxido de carbono, etc.) se habían encontrado partículas negativas, debían existir también partículas positivas.

En el año 1886, Goldstein, estudiando también la conducción eléctrica en los gases y utilizando tubos de descarga con cátodos perforados, descubrió los rayos positivos, llamados *rayos canales* (Figura 3.2).

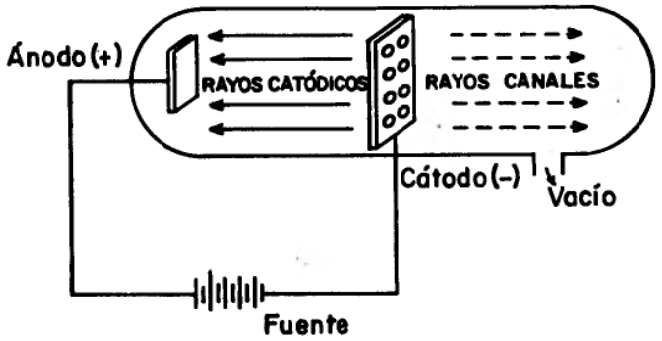


Figura 3.2

La existencia de estos rayos positivos se explica suponiendo que los electrones emitidos por el cátodo durante la descarga son atraídos hacia el ánodo; al atravesar el tubo, chocan con los átomos neutros del gas y, si su energía es suficiente, desprenden electrones de estos átomos neutros. Al

perder cargas negativas, las partículas positivas resultantes se dirigen hacia el cátodo originando un haz de rayos positivos. Las características de estos rayos dependen del gas residual del tubo, contrariamente a lo observado con los rayos catódicos.

En base a estos datos, Thomson propuso (1904) un modelo según el cual el átomo era una esfera con la carga positiva distribuida uniformemente y los electrones distribuidos al azar, de manera que las cargas eléctricas estuviesen compensadas.

Thomson pudo determinar el valor de la relación carga/masa para el electrón $(q/m)_e$, que resultó $1.10^8 C\ g^{-1}$ (C = culombio). Resultados posteriores mostraron que el valor obtenido por Thomson estaba afectado por error experimental. En la actualidad se considera que el valor correcto es $1{,}76.10^8\ C\ g^{-1}$ ó $5{,}27.10^{17}$ ues g^{-1}

El valor determinado de la relación carga/masa para los rayos positivos provenientes del hidrógeno, $(q/m)_H$, es $9{,}57.10^4\ C\ g^{-1}$. Este valor es aproximadamente 1835 veces menor que el valor de la relación carga/masa de los electrones. En principio, esta diferencia podía deberse a diferencia de masas, de cargas,o de ambas.

Millikan (1909) midió la carga del electrón utilizando un ingenioso dispositivo, cuya descripción puede consultarse entre otros textos.

En diferentes experimentos obtuvo valores múltiplos de $1{,}6.\ 10^{-19}$ C. Millikan concluyó que este valor correspondía a la carga del electrón (q_e).

Combinando el valor de q_e con el de $(q/m)_e$ obtenemos la masa de un electrón, (m_e):

$$m_e = \frac{q_e}{(q/m)_e} = \frac{1{,}6\ .\ 10^{-19}\ C}{1{,}76\ .\ 10^8\ C/g} = 9{,}1\ .\ 10^{-28}\ g$$

Además, teniendo en cuenta el valor de $(q/m)_H$, podemos calcular la masa de una partícula positiva obtenida a partir de hidrógeno, ya que cuando un átomo de hidrógeno pierde su electrón, la partícula positiva residual queda cargada con la misma carga del electrón, pero cambiada de signo. A dicha partícula positiva se la llamó *protón*.

$$m_p = \frac{q_p}{(q/m)_H} = \frac{1{,}6\ .\ 10^{-19}\ C}{9{,}57\ .\ 10^4\ C/g} = 1{,}7\ .\ 10^{-24}\ g$$

donde m_p y q_p son masa y carga del protón, respectivamente. ¿Cuál será la relación m_e/m_p? Comparando los valores calculados para m_e y m_p, podemos llegar a la conclusión que la masa de un protón es 1835 veces mayor que la masa de un electrón.

Descubrimiento de los isótopos

Thomson, en el año 1913, mientras se dedicaba a determinar la relación q/m para los rayos positivos provenientes del neón, descubrió que dicha relación no tenía un valor único, sino que obtuvo varias relaciones distintas. Algunas tenían un valor exactamente igual al doble de otras, lo cual podría explicarse suponiendo que algunos átomos de neón habían perdido dos electrones en lugar de uno. Pero aparecían otros valores de q/m que no se relacionaban entre sí por números enteros. Estos casos, evidentemente, no podían explicarse por pérdida de un número fraccionario de electrones. La posibilidad que quedaba era suponer que en los rayos estudiados existían partículas de distinta masa.

Thomson pudo determinar que el neón está formado por dos tipos diferentes de átomos, uno de masa relativa 20 y otro de masa relativa 22. A estos átomos se los denominó *isótopos:* átomos que pertenecen al mismo elemento pero que tienen distinta masa.

Fenómenos de radiactividad

En el año 1895, Roentgen, trabajando con el tubo de rayos catódicos, descubrió una clase de rayos a los que llamó *rayos X*. Observó que estos rayos podían atravesar la materia, producían fluorescencia en algunas sustancias, y ennegrecían placas fotográficas.

Experimentalmente se observó que provenían de la región del tubo en donde incidían los rayos catódicos. Años después se llegó a la conclusión que estos rayos X no se desvían por campos eléctricos o magnéticos, y que son similares a rayos de luz ordinaria, pero mucho más energéticos.

En el año 1896, Becquerel encontró que una sal de uranio emitía una radiación penetrante que se diferenciaba de la de los rayos X en que podía ser descompuesta, al ser sometida a un campo magnético fuerte, en tres componentes que se llamaron rayos α, β y γ.

La *radiación* α consiste en partículas cargadas positivamente, con un valor absoluto de la carga igual al doble de la correspondiente al electrón, y con una masa igual a la que queda cuando el átomo de helio ha perdido dos electrones. La *radiación* β está formada por partículas con la misma carga y masa que las de los electrones. La *radiación* γ no tiene carga y, al igual que los rayos X, no es desviada por campos eléctricos o magnéticos. Se trata de una radiación electromagnética de alta energía (Figura 3.3).

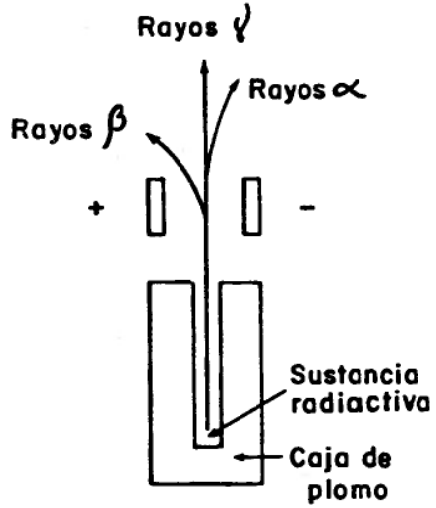


Figura 3.3

La emisión espontánea de este tipo de radiaciones es lo que se conoce como radiactividad, y su descubrimiento constituyó otra prueba experimental que apoyaba la idea de que los átomos no son indivisibles, sino que están formados por partículas más pequeñas. De ahí que tenga sentido hablar de la "estructura" del átomo.

Dispersión de partículas α *. Modelo atómico de Rutherford*

Alrededor del año 1910, Rutherford y colaboradores llevaron a cabo un interesante experimento. Bombardearon una lámina muy delgada de oro (espesor 4.10^{-5} cm) con partículas α (recordemos que tienen carga positiva), provenientes de un material radiactivo. La mayoría de las partículas α atravesaban la delgada lámina de oro sin desviarse, pero algunas eran desviadas de su trayectoria recta. Aquellas que se desviaban, lo hacían en ángulos aun muy grandes y algunas de ellas incluso eran rechazadas hacia su punto de origen. ¿Podríamos explicar estos hechos mediante el modelo atómico planteado por Thomson? (Figura 3.4)

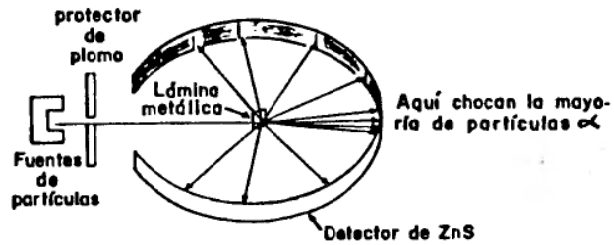


Figura 3.4

Estos resultados no podían explicarse mediante el modelo atómico de Thomson, ya que si la carga positiva de los átomos en la lámina de oro estuviera distribuida uniformemente, las partículas α no experimentarían repulsiones fuertes en ningún punto de su trayectoria, sino que sufrirían pequeñas desviaciones progresivas a medida que atravesaran la lámina.

Rutherford propuso explicar la gran desviación que sufrían algunas partículas α, postulando que los átomos de la lámina de oro tenían su carga positiva y su masa concentradas en una región muy pequeña del átomo. De esta manera, Rutherford sugirió por primera vez que los átomos estaban compuestos por un núcleo central, en el que se hallaban concentradas la carga positiva y la masa del átomo. De esta forma, las única partículas α que se desviaban eran las que pasaban muy cerca de algún núcleo de los átomos de oro (Figura 3.5).

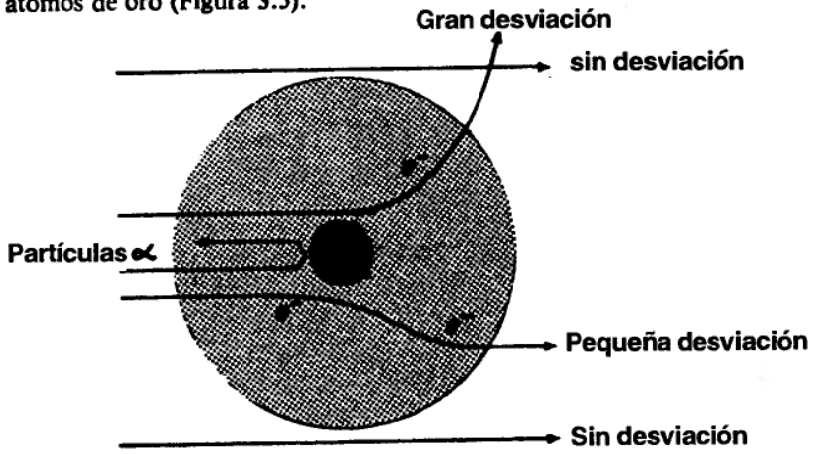


Figura 3.5

Con esta experiencia y otras, realizadas en base a dispersión de partículas α al atravesar láminas de otros metales, se obtuvieron datos importantes sobre dimensiones del átomo y del núcleo. Se pudo determinar que el núcleo tiene un diámetro aproximado de 10^{-15} m, mientras que el átomo tiene un diámetro aproximado de 10^{-10} m, o sea 100.000 veces mayor.

Podríamos suponer que los átomos están formados por núcleos positivos y electrones en reposo ubicados a una cierta distancia del núcleo. Dicha suposición conduce a un modelo no válido, pues las fuerzas electrostáticas de atracción harían que los núcleos positivos y los electrones negativos chocasen entre sí.

Entonces deberíamos pensar en otra condición para lograr la estabilidad y evitar el choque: por ejemplo, que el electrón no está en reposo sino que gira en órbita circular alrededor del núcleo debido a la atracción electrostática que actúa como fuerza centrípeta (modelo planetario).

Este modelo tampoco sería válido, pues la física clásica establece que:

a) cualquier cuerpo que se mueve a velocidad constante describiendo

una trayectoria circular, está sometido a una aceleración generada por una fuerza dirigida hacia el centro del círculo.

b) toda carga eléctrica sometida a una aceleración emite energía; la pérdida de energía del electrón haría que éste cayese sobre el núcleo describiendo un movimiento en forma de espiral.

El modelo planetario no prosperó ya que contradecía estos principios de la física clásica. Para continuar el estudio de la estructura del átomo, los físicos se vieron enfrentados con la necesidad de efectuar cambios cualitativos en la manera de pensar.

La salida a este problema la encontró Niels Bohr en 1913, año en el que postuló un nuevo modelo atómico. Para ello se basó en la teoría cuántica de la radiación, formulada por Planck en 1900 y aplicada por Einstein en 1902 a la energía radiante. Los modelos que se sucedieron tomaron en cuenta la información obtenida al estudiar espectros atómicos.

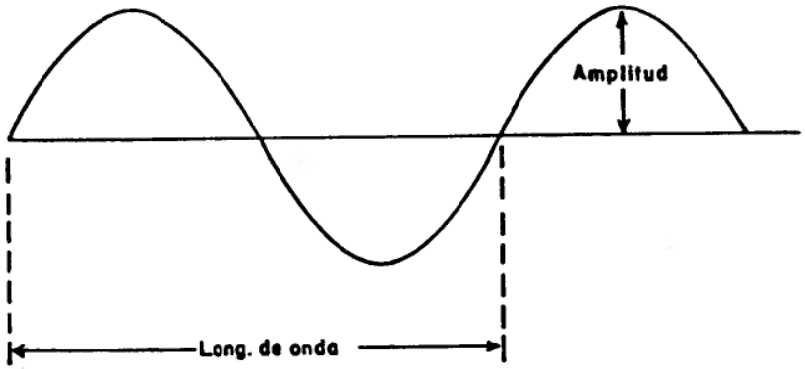
Para comprender los temas relacionados con espectros atómicos necesitamos definir algunos conceptos.

3.2 *Naturaleza dual de la luz*

Para explicar la naturaleza de la energía luminosa, llamada comunmente "luz", se propusieron dos teorías. Para la teoría corpuscular, la luz está formada por partículas pequeñas llamadas "fotones". La otra teoría, la teoría ondulatoria, considera que la luz es energía que se desplaza con movimiento ondulatorio. En realidad, la naturaleza de la luz puede interpretarse al mismo tiempo como corpuscular y ondulatoria.

La luz considerada como onda

Si consideramos el fenómeno luminoso como un fenómeno ondulatorio, debemos tener en cuenta los siguientes parámetros correspondientes a una onda en movimiento (Figura 3.6).



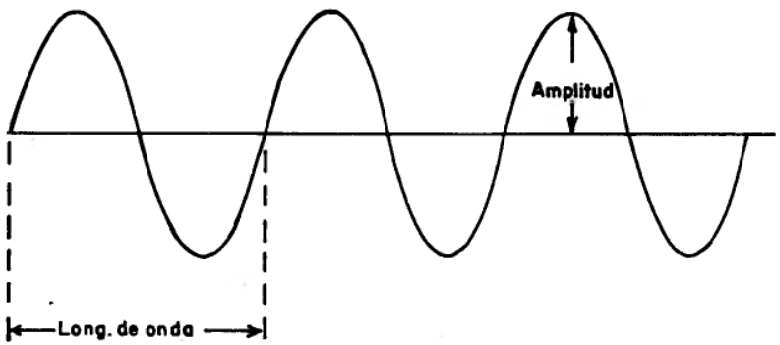


Figura 3.6

λ : longitud de onda: distancia entre dos puntos adyacentes cualesquiera que tienen la misma posición relativa en ondas consecutivas, por ejemplo, distancia entre dos crestas o dos valles.

ν : frecuencia; número de longitudes de onda que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo. La segunda onda de la figura 3.6 tiene mayor frecuencia que la onda superior. La unidad de frecuencia en el Sistema Internacional es el Hertz; 1 Hz = 1 s^{-1}.

A: Amplitud; valor máximo del desplazamiento.

1 ciclo = 1 longitud de onda.

Podemos calcular la velocidad de la onda a través de la siguiente expresión matemática:

$$v = \lambda . \nu \qquad (3.1)$$

Para los cálculos usaremos como valor para la velocidad de la luz (c)

$$c = 3{,}00.10^8 \text{m s}^{-1} \text{ (en el vacio)}$$

Espectros

Cuando un haz de luz formado por ondas de diversas longitudes de onda (por ejemplo, luz blanca) atraviesa un prisma de cuarzo, las diferentes ondas se desvían en distintos ángulos. Cada una de las longitudes de onda de la luz blanca produce en el ojo humano una sensación diferente o color.

La luz emerge del prisma en forma de una banda continua de colores, llamada espectro, que va desde el rojo hasta el violeta, pasando por varios colores intermedios (Figura 3.7).

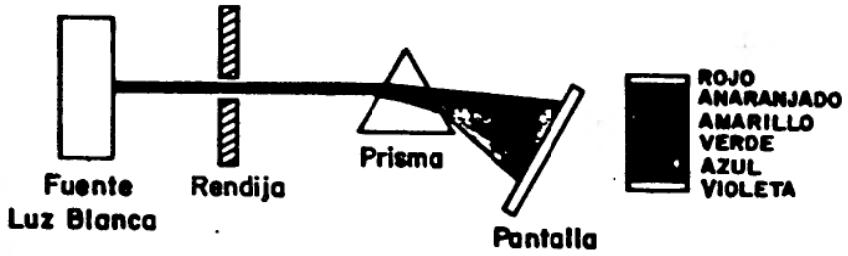


Figura 3.7

Las radiaciones de menor λ son las que más se desvían (color violeta), y las de mayor λ son las que menos se desvían (color rojo).

El ojo humano sólo percibe la luz cuyas longitudes de onda están comprendidas entre 400 nm y 700 nm.

Nota: nm es el símbolo del nanometro, (1 nm = 10^{-9} m)

Veamos una aplicación de (3.1)

Ejemplo 1:

Un haz de luz roja está constituido por radiaciones cuya longitud de onda es 656 nm. Otro haz de luz verde está constituido por radiaciones cuya longitud de onda es 450 nm. Calcular las frecuencias correspondientes.

$$c = \lambda . \nu \quad \text{por lo tanto} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\nu_{(\text{roja})} = \frac{3{,}00 . 10^8 \text{ m s}^{-1}}{656 . 10^{-9} \text{ m}} = 4{,}57 . 10^{14} \text{ s}^{-1} = 4{,}57 . 10^8 \text{ MHz}$$

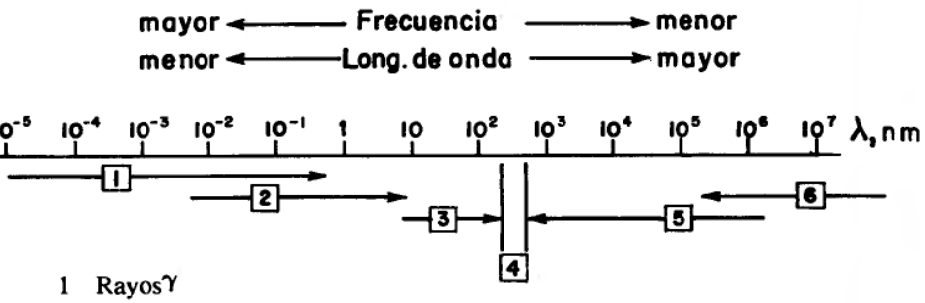
1 MHz = 1 megahertz = 10^6 Hz

$$\nu_{(\text{verde})} = \frac{3{,}00 . 10^8 \text{ m s}^{-1}}{450 . 10^{-9} \text{ m}} = 6{,}67 . 10^{14} \text{ s}^{-1} = 6{,}67 . 10^8 \text{ MHz}$$

La radiación correspondiente al violeta tiene λ de aproximadamente 400 nm. Las radiaciones de λ menores de 400 nm, invisibles al ojo humano, corresponden a la zona llamada ultravioleta. La radiación correspondiente al rojo tiene λ de aproximadamente 700 nm. Las radiaciones de λ mayores de 700 nm, invisibles al ojo humano, corresponden a la zona llamada infrarroja.

El espectro visible es sólo una parte del espectro de las ondas luminosas. El espectro completo de las ondas electromagnéticas abarca desde longitudes de onda muy cortas (10^{-4} – 10^{-2} nm), que corresponden a radiaciones muy energéticas como la de los rayos γ o la de los rayos cósmi-

cos, hasta radiaciones con longitudes de onda del orden de 100 m o más (ondas largas hertzianas, como las de radio, televisión, radar) (Figura 3.8).



1 Rayos γ
2 Rayos X
3 Rayos ultravioletas
4 Visible
5 Rayos infrarrojos
6 Ondas hertzianas

Figura 3.8

Si en lugar de luz blanca se utiliza como fuente de luz un tubo de descarga conteniendo un gas (por ejemplo: hidrógeno atómico), al cual se le suministra energía mediante calor o descarga eléctrica, se ven a la salida del prisma, sobre una pantalla, líneas aisladas de color. Esto es lo que se llama *espectro de emisión atómico* (Figura 3.9). Si en el tubo hubiese moléculas de hidrógeno el espectro sería más complicado.

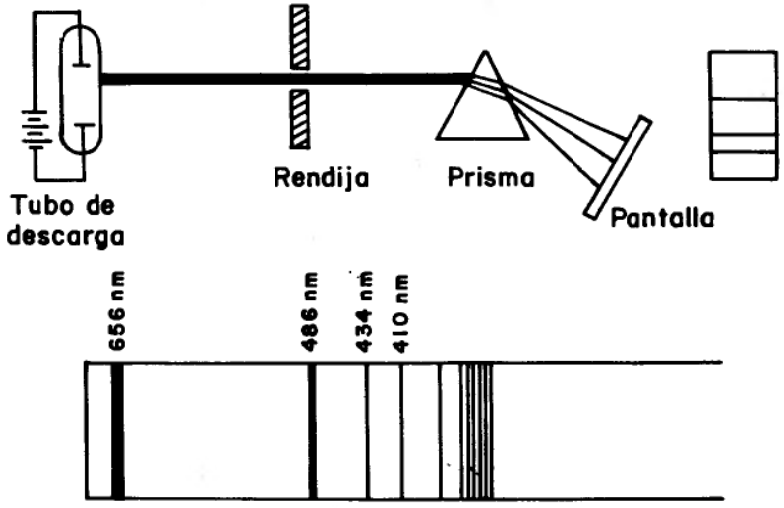


Figura 3.9

La luz (visible y no visible) emitida por el hidrógeno atómico no contiene todas las longitudes de onda como la luz solar (luz blanca), contiene sólo algunas, por ello presenta un espectro discontinuo. Otros elementos, colocados en las condiciones descriptas para el hidrógeno atómico, producen espectros de emisión con líneas que corresponden a diferentes longitudes de onda. Las longitudes de onda correspondientes a las líneas son características de un elemento particular y pueden usarse para identificar un elemento dado.

Las llamadas lámparas de sodio, usadas en la iluminación de calles, son tubos de vidrio que contienen vapor de sodio a muy baja presión. El sodio, convenientemente excitado, emite una radiación a 589 nm. Estas lámparas son de mayor rendimiento, ya que utilizan la mayor parte de la energía que les es suministrada en emitir dicha luz y gastan poca energía en forma de calor.

La aparición de estas líneas espectrales desconcertó a los físicos durante muchos años. Balmer y otros investigadores hacia 1880 usaron ecuaciones empíricas que permitían predecir, para el espectro del hidrógeno atómico, la longitud de onda correspondiente a una línea. La forma general de dicha ecuación, que se llamó ecuación de Rydberg, es:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

donde R es una constante y n_1 y n_2 son números enteros. Para el hidrógeno: $R = R_H = 109678\ cm^{-1}$.

Esta ecuación es totalmente empírica y no tiene ninguna fundamentación teórica. Veamos una aplicación de ella.

Ejemplo 2:

Calcular el valor de la longitud de onda de una radiación mediante la ecuación de Rydberg, cuando $n_1 = 2$ y $n_2 = 3$, ó $n_2 = 4$ ó $n_2 = 5$.

Comparar los resultados con las líneas de la Figura 3.9.

Para $n_2 = 3$: $\frac{1}{\lambda} = 109678\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) = 15231{,}9\ cm^{-1}$; $\lambda = 656{,}52$ nm

Para $n_2 = 4$: $\frac{1}{\lambda} = 109678\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16}\right) = 20563{,}1\ cm^{-1}$; $\lambda = 486{,}31$ nm

Para $n_2 = 5$: $\frac{1}{\lambda} = 109678\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25}\right) = 23030{,}7\ cm^{-1}$; $\lambda = 434{,}20$ nm

A fines del siglo XIX, estudiando la luz emitida por cuerpos incandescentes, se observó que los resultados obtenidos (espectros de líneas) no eran explicables mediante los postulados de la física clásica. Estos postulados suponen que la emisión (o absorción) de luz de un cuerpo incandescente da un espectro continuo.

Max Planck presentó hacia 1900 una nueva teoría en la que formula que un cuerpo no emite ni absorbe energía en forma continua, sino que lo hace en forma de "cuantos" de energía luminosa, estando caracterizado cada "cuanto" por una determinada frecuencia.

La relación entre energía y frecuencia viene dada por la ecuación de Planck.

$$E = h\,\nu$$

donde h, constante de Planck, es igual a $6{,}63\ 10^{-34}$ J s.

Ejemplo 3:

a) Calcular la energía de una radiación cuya longitud de onda es 280 nm (zona ultravioleta).
b) Comparar la energía de la radiación del punto anterior con la de una radiación cuya longitud de onda es 1200 nm (zona infrarroja).

$$\text{a) } E = h\,\nu = h\,\frac{c}{\lambda} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 3{,}00 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{280 \cdot 10^{-9}\ \text{m}} = 7{,}10 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

$$\text{b) } E = h\,\nu = h\,\frac{c}{\lambda} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ \text{J s} \cdot 3{,}00 \cdot 10^{8}\ \text{m s}^{-1}}{1200 \cdot 10^{-9}\ \text{m}} = 1{,}66 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

La energía de la radiación ultravioleta (menor λ) es mayor que la energía de la radiación infrarroja (mayor λ).

3.3 *Modelo atómico de Bohr*

Como vimos anteriormente, el modelo atómico nuclear postulado por Rutherford no prosperó pues entraba en contradicción con algunos postulados de la física clásica.

En el año 1913, Niels Bohr propuso un modelo atómico, basado en la teoría cuántica de Planck, que explicó la discontinuidad del espectro de emisión del hidrógeno atómico. El modelo que Bohr propuso para el átomo de hidrógeno consistió en un núcleo de carga positiva y un electrón, girando alrededor de él, en una órbita circular.

Los postulados establecidos por Bohr fueron los siguientes:

a) el electrón se puede mover sólo en determinadas órbitas, caracterizadas por su radio.
b) cuando el electrón se encuentra en dichas órbitas, el sistema no absorbe ni emite energía (*órbitas estacionarias*).
c) al suministrarle al átomo energía externa, el electrón puede pasar o "excitarse" a un nivel de energía superior, correspondiente a una órbita de mayor radio.
d) durante la caída del electrón de un nivel de mayor energía (más alejado del núcleo) a uno de menor energía (más cerca del núcleo) se libera o emite energía.
e) al pasar el electrón de un nivel a otro se absorbe o se libera un cuanto de energía cuyo valor está relacionado con la frecuencia absorbida o emitida según:

$$\Delta E = h\,\nu$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles considerados.

De acuerdo a esto, cuando el hidrógeno atómico es excitado por una fuente externa de energía, el electrón que estaba en su estado de menor energía o "estado fundamental" pasa a niveles de energía superiores. Cuando vuelve a los estados inferiores, emite dicha energía y cada diferencia entre dos niveles energéticos representa una línea en el espectro de emisión con una frecuencia determinada. Cuanto mayor sea la diferencia entre dos niveles de energía, mayor será el salto o transición del electrón y por lo tanto, se requerirá más energía para producir dicho salto y será mayor la energía emitida por el electrón cuando regrese al nivel inferior (Figura 3.10).

Los niveles energéticos fueron designados por Bohr como capas electrónicas K, L, M, etc., en función de energía creciente.

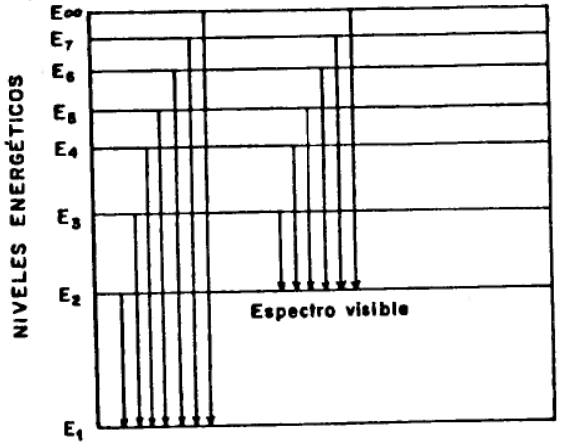


Figura 3.10

El éxito del modelo atómico de Bohr radicó en el hecho de que permitió explicar perfectamente el espectro de emisión obtenido para el hidrógeno atómico, e incluso permitió calcular las frecuencias de las distintas líneas espectrales con una muy buena concordancia con los resultados experimentales. Efectivamente, retomando la ecuación de Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = 109678\ cm^{-1} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

los valores n_1 y n_2 (números enteros) pasan ahora a tener el significado físico del número que caracteriza el nivel en que se encuentra el electrón.

Ejemplo 4:

a) Calcular la longitud de onda de la radiación que emite el átomo de hidrógeno cuando el electrón salta del nivel 3 al nivel 2.
b) Calcular la energía asociada a dicho salto.
c) Ubicar en la figura 3.10 el salto mencionado y observar si la longitud de onda calculada coincide con alguna del espectro indicada en la figura 3.9.

a) En el ejemplo 2 ya habíamos calculado que cuando $n_1 = 2$ y $n_2 = 3$, la longitud de onda resulta 656,52 nm.

$$b)\ E = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ J\ s \cdot 3{,}00 \cdot 10^{8}\ m\ s^{-1}}{656{,}52 \cdot 10^{-9}\ m} = 3{,}03 \cdot 10^{-19}\ J$$

A pesar de todo, subsistieron deficiencias importantes tales como que, al calcular las líneas espectrales de los átomos polielectrónicos, no se obtenía coincidencia con los resultados experimentales, ni siquiera para el caso más simple como es el del átomo de helio.

Por otra parte, usando espectroscopios de alta resolución, se observa que en el espectro discontinuo del átomo de hidrógeno, las líneas principales están compuestas de dos o más líneas diferentes. Esto hizo pensar que no todos los electrones de un mismo nivel energético tienen las mismas características, o sea que existen dentro de un mismo nivel energético distintos "subniveles".

3.4 *Modelo atómico moderno*

Actualmente, para explicar el comportamiento de los electrones de los átomos, se utiliza la mecánica ondulatoria. Esta se originó en una hipótesis formulada por Louis De Broglie en 1924. En ese año, De Broglie sugirió que así como la luz presenta un comportamiento tanto corpuscular como ondulatorio, cualquier partícula puede, en circunstancias adecuadas, mostrar propiedades ondulatorias.

La longitud de onda de la onda asociada a una partícula en movimiento está dada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{m.v}$$

donde h es la constante de Planck, m la masa de la partícula y v su velocidad. El producto m.v = p es el momento de la partícula.

Dos años más tarde Davisson y Germer demostraron experimentalmente que las longitudes de onda de las ondas asociadas a electrones de energías conocidas eran las indicadas por De Broglie.

Ejemplo 5:

Un electrón que ha sido acelerado por una diferencia de potencial de 10.000 V (voltios) adquiere una velocidad de $5{,}9 \cdot 10^{7}\ m\ s^{-1}$ (aproximadamente 1/5 de la velocidad de la luz).

a) Calcular la longitud de onda de la onda asociada a dicha partícula en movimiento y ubicar a qué zona del espectro corresponde dicha onda.

$$\lambda = \frac{6{,}63 \cdot 10^{-34}\ J\ s}{9{,}1 \cdot 10^{-31}\ kg \cdot 5{,}9 \cdot 10^{7}\ m\ s^{-1}} = 0{,}012\ nm$$

La longitud de onda resultante es menor que la de los rayos ultravioletas y es semejante a la de los rayos X.

Cabe aclarar que, si calculáramos la longitud de onda asociada a sistemas macroscópicos en movimiento, obtendríamos valores muy pequeños y con los instrumentos actuales no podríamos detectar manifestaciones de fenómenos ondulatorios.

¿Cómo influye el comportamiento dual onda-partícula del electrón en la postulación de un modelo atómico? Para localizar un electrón debe utilizarse luz de longitud de onda semejante a la longitud de onda asociada al electrón, lo que producirá una perturbación que modificará el momento del electrón en una cantidad desconocida. La imposibilidad de determinar simultáneamente la posición y el momento de una partícula fue enunciada por Heisenberg y se conoce como *principio de incertidumbre de Heisenberg*.

El concepto de onda de De Broglie, asociada a una partícula pequeña como el electrón, significa que ésta no pude localizarse con precisión. Por lo tanto, es evidente que el modelo de Bohr debía ser modificado.

En 1926 Erwin Schroedinger comenzó un importante capítulo en el terreno de la física llamado Mecánica Cuántica. Schroedinger propuso una ecuación matemática (cuyo planteo excede el objetivo de este texto) llamada "ecuación de onda", referida al sistema formado por un núcleo y un electrón en movimiento. Al resolverla obtuvo un conjunto de funciones matemáticas llamadas "funciones de onda orbital" (Ψ) que describen el

movimiento y el estado energético del electrón, dentro de los límites impuestos por el principio de incertidumbre.

La función de onda $\psi = \psi\ (x, y, z)$ toma un único valor para cada punto del espacio, caracterizado por el valor de las coordenadas x, y, z, tomando como origen de coordenadas el núcleo.

El valor de ψ^2 tiene un sentido determinado: caracteriza la probabilidad de encontrar un electrón en una cierta región del espacio. Esta probabilidad es alta cerca del núcleo y disminuye al aumentar la distancia al núcleo. Para tener una imagen física del movimiento electrónico suele representarse una región del espacio cuya superficie externa presenta un valor de probabilidad constante. En el volumen determinado por esta superficie, la probabilidad de encontrar al electrón en movimiento es del 90-99%.

Asociamos la denominación *orbital* a esta imagen física.

Tenemos entonces una imagen distinta del electrón: en vez de pensar en una pequeña partícula en movimiento claramente delimitado (átomo de Bohr) podemos pensar en una partícula de la cual sólo conocemos la probabilidad de encontrarla en cada región del espacio, o bien en una niebla de distribución de carga negativa.

La mecánica ondulatoria dice que ni la imagen de partícula ni el concepto de onda representan exactamente al electrón; se trata sólo de simplificaciones para poder llegar a una imagen que podamos comprender.

Según el modelo de Bohr, en el átomo de hidrógeno, el electrón era una partícula que giraba alrededor del núcleo describiendo una órbita circular de radio fijo. Bohr calculó dicho radio (a_0) obteniendo un valor de 0,5 A aproximadamente.

$$(1\ A = 1\ \text{Angstrom} = 1.10^{-10}\ m = 0{,}1\ nm)$$

Por otra parte, si representamos gráficamente para el átomo de hidrógeno en su estado fundamental la función de distribución radial que da la probabilidad de encontrar los electrones a distancias r del núcleo, obtenemos la curva representada en la figura 3.11.

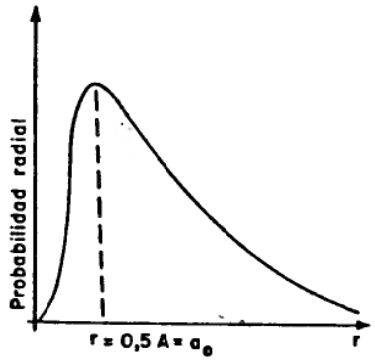


Figura 3.11

Según la teoría de Bohr, el electron podía ser siempre localizado moviéndose alrededor del núcleo en una trayectoria circular de radio $r = a_0 = 0{,}5$ A. Con la mecánica cuántica sólo podemos afirmar que a_0 es el *radio más probable.*

Números cuánticos

Al resolver la ecuación de Schroedinger surgen valores numéricos conocidos como números cuánticos.

A cada uno de ellos puede atribuírsele un determinado sentido físico.

n: Número cuántico principal. Está relacionado con la distancia radial media entre el electrón y el núcleo; como la distancia y la energía están vinculadas, el valor de este número cuántico está relacionado con la energía asociada al electrón y con el volumen o tamaño del orbital.
Puede tomar valores enteros positivos 1, 2, 3, ..., que representan el primero, segundo, tercero, etc., niveles de energía de los electrones en un átomo. Para el átomo de hidrógeno, según el modelo de Bohr, estos niveles de energía correspondían a las capas K, L, M, N, etcétera.

l: Número cuántico azimutal. Está relacionado con la forma del orbital. Cada nivel 1, 2, etc, está formado por uno o más subniveles y cada uno de estos subniveles está caracterizado por un valor del número cuántico azimutal.
Dicho número puede tener valores de 0 a (n − 1) y está caracterizado por letras.

número cuántico azimutal	0 1 2 3
letra que designa el subnivel	s p d f

Las letras que designan los subniveles de energía provienen de las palabras utilizadas originalmente en idioma inglés para describir líneas y series en los espectros: s = sharp; p = principal; d = diffuse; f = fundamental.

Para n = 1, *l* sólo puede tomar el valor cero. Al orbital correspondiente lo denominamos 1 s

n = 1	l = 0	1 s
De manera análoga:		
n = 2	l = 0	2 s
	l = 1	2 p
n = 3	l = 0	3 s
	l = 1	3 p
	l = 2	3 d

n = 4	l = 0	4 s
	l = 1	4 p
	l = 2	4 d
	l = 3	4 f

En la figura 3.12 están representados algunos orbitales.

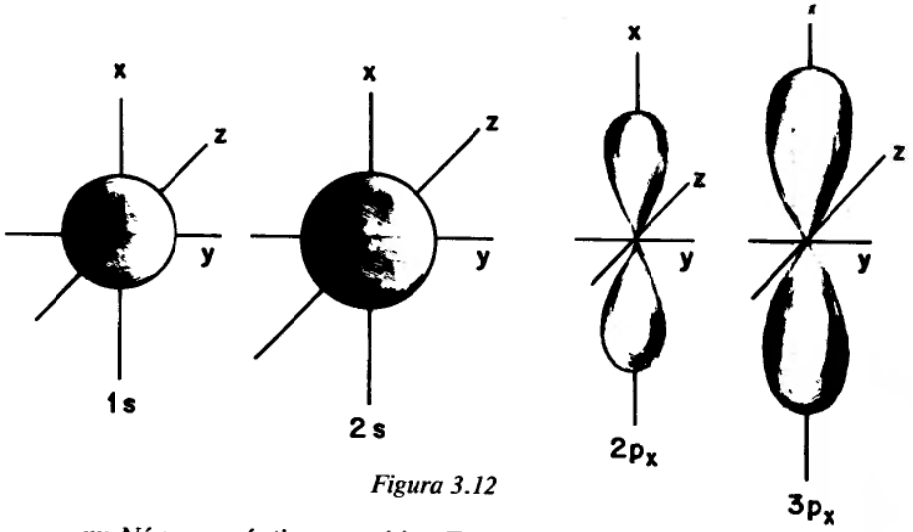


Figura 3.12

m: *Número cuántico magnético.* Está relacionado con la orientación espacial del orbital. Puede tomar los siguientes valores:

$\pm\ l;\ \pm(l-1);\ \pm\ (l-2);\ \ldots\ 0.$

Para $l = 0$, m sólo puede tomar el valor cero, es decir que existe una sola forma en que el orbital s puede orientarse en el espacio (simetría esférica) (Figura 3.12). Por lo tanto, para:

$$l = 0;\ m = 0$$

Para $l = 1$, m toma los siguientes valores:

$$m = -1$$
$$m = 0$$
$$m = +1$$

El orbital p puede orientarse de tres formas distintas en el espacio, según los ejes cartesianos: p_x, p_y, p_z formando ángulos de 90° entre sí (Figura 3.13).

Para $l = 2$, el número cuántico magnético m puede tomar 5 valores ($m = -2, -1, 0, +1, +2$), por lo tanto habrá 5 orientaciones espaciales diferentes para los orbitales d (Figura 3.13).

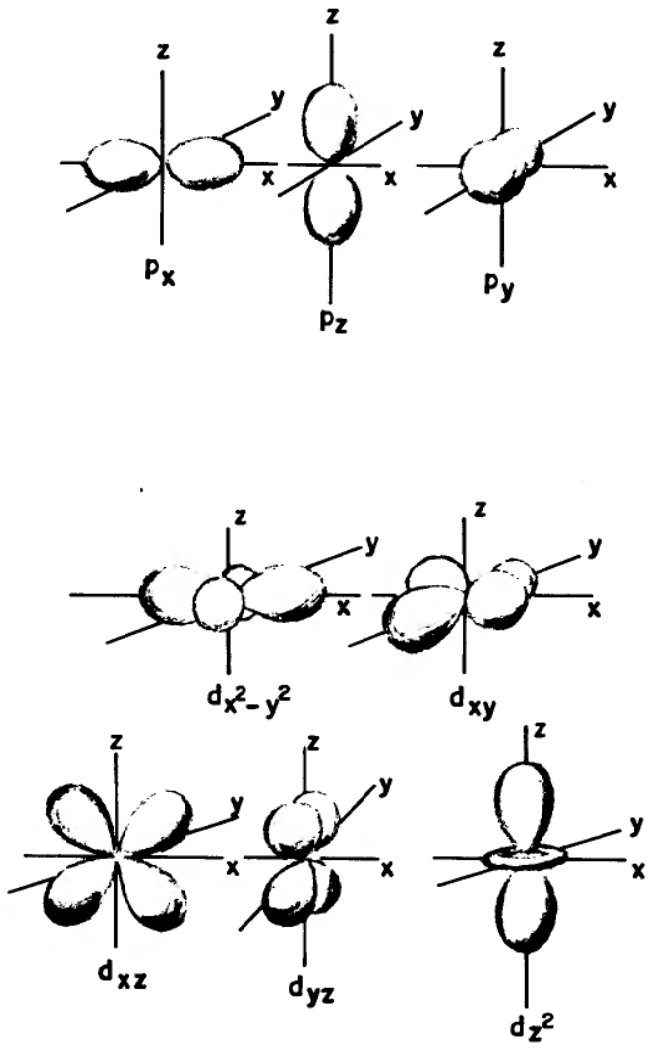


Figura 3.13

Estas diferentes orientaciones espaciales de los orbitales no implican un diferente contenido energético. Así, los orbitales p_x, p_y y p_z están asociados a un mismo valor de energía. Se los denomina *orbitales degenerados.*

Tabla 3.I

número cuántico principal	número cuántico azimutal	número cuántico magnético	Orbital	Designación del orbital
1	0	0	n = 1 l = 0 m = 0	1 s
2	0	0	n = 2 l = 0 m = 0	2 s
2	1	−1	n = 2 l = 1 m = −1	2 p_y
2	1	0	n = 2 l = 1 m = 0	2 p_z
2	1	+1	n = 2 l = 1 m = +1	2 p_x
3	0	0	n = 3 l = 0 m = 0	3 s
3	1	−1	n = 3 l = 1 m = −1	3 p_y
3	1	0	n = 3 l = 1 m = 0	3 p_z
3	1	+1	n = 3 l = 1 m = +1	3 p_x
3	2	−2	n = 3 l = 2 m = −2	3 d_{xy}
3	2	−1	n = 3 l = 2 m = −1	3 d_{yz}
3	2	0	n = 3 l = 2 m = 0	3 d_{z2}
3	2	+1	n = 3 l = 2 m = +1	3 d_{xz}
3	2	+2	n = 3 l = 2 m = +2	3 $d_{x^2-y^2}$

Para un mismo valor del número cuántico principal n, la energía asociada a los electrones en los diferentes grupos de orbitales es distinta. Dicha energía está relacionada fundamentalmente con el valor de n, pero influye además el valor de *l*. La energía asociada a un subnivel s es menor que la correspondiente a un subnivel p y ésta es menor que la de uno d, etc, para un mismo valor de n. Pero hay que destacar que la diferencia de energía entre dos orbitales cuyos números cuánticos principales son distintos, por ejemplo 2 s y 3 s, es mucho mayor que la diferencia de energía entre subniveles que corresponden a un mismo número cuántico principal, por ejemplo 2 s y 2 p. Además, la diferencia de energía entre los primeros niveles es mucho más importante que en los niveles superiores. Como consecuencia, existen superposiciones entre los niveles de energía; esto significa que algunos subniveles de número cuántico principal mayor corresponden a menor energía que otros de número cuántico principal menor (Figura 3.14).

El orden de energía creciente para los diferentes orbitales es:

1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p, 4 s ≃ 3 d, 4 p, 5 s ≃ 4 d, 5 p, 6 s ≃ 4 f ≃ 5 d, 6 p, 7 s, 5 f

En general se da la siguiente regularidad: los subniveles ns, (n − 1)d y (n − 2)f se diferencian poco en energía y siempre tienen menor energía que el subnivel np.

En la figura 3.14 puede verse un diagrama aproximado de los niveles relativos de energía de los orbitales atómicos.

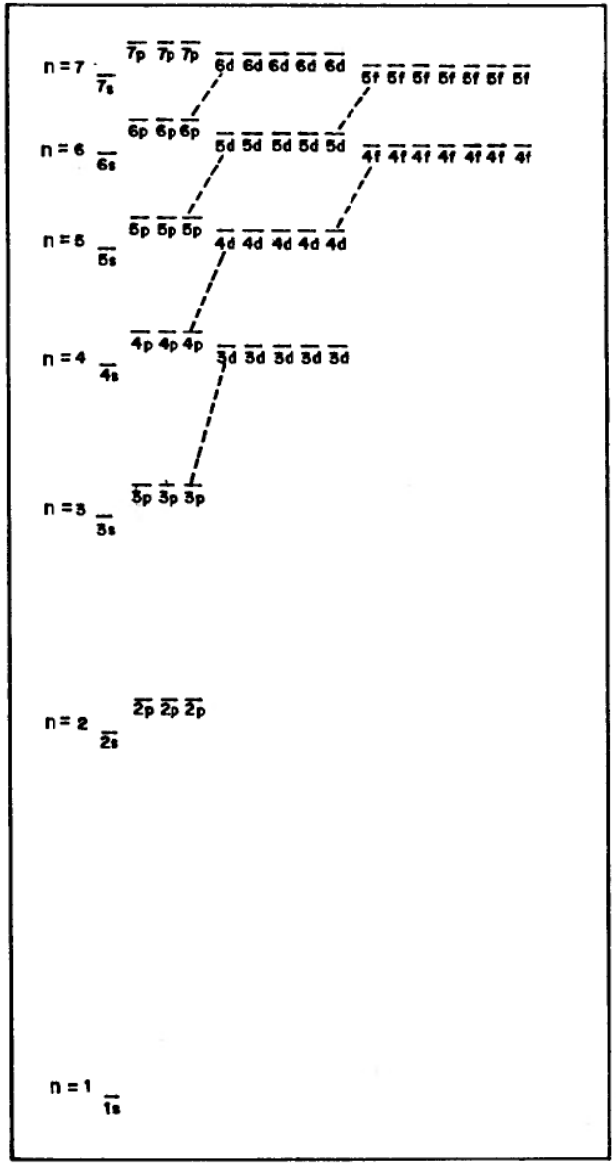


Figura 3.14

Existe una regla mnemotécnica para recordar el orden de energía creciente de los subniveles atómicos, que consiste en disponer a los mismos según el esquema de la figura 3.15 y ordenarlos según la serie de líneas diagonales.

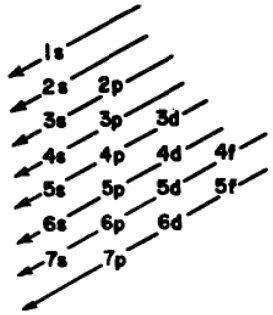


Figura 3.15

Además de los tres números cuánticos que provienen de la solución de la ecuación de onda, para explicar completamente las características de los espectros de líneas fue necesario incorporar otro número cuántico *s*, llamado spin, que proviene del hecho de que el electrón se comporta como si estuviese girando sobre sí mismo.

s: *Número cuántico de spin*. Está relacionado con el sentido de giro del electrón sobre sí mismo. Puede tomar solamente dos valores: + 1/2 y − 1/2, que indican un sentido de giro igual o contrario al de las agujas de un reloj. Si un electrón tiene el mismo sentido de giro sobre sí mismo que otro, se dice que tienen igual spin; en caso contrario, cuando uno gira en un sentido y el otro en sentido opuesto, tienen spins contrarios, uno de ellos + 1/2 y el otro − 1/2.

Resumiendo:
El nivel está caracterizado por n
El subnivel está caracterizado por n, *l*
El orbital está caracterizado por n, *l*, m
El electrón está caracterizado por n, *l*, m, s

Configuraciones electrónicas

Cada electrón en un átomo está descripto por un conjunto de valores de cuatro números cuánticos (n, *l*, m, s).

Cada conjunto de números cuánticos está sujeto a una restricción expresada por el *Principio de Exclusión de Pauli*: en un átomo no existen dos electrones cuyos conjuntos de números cuánticos sean iguales. Dicho en otras palabras, cada electrón tiene un "nombre" que lo caracteriza y

que le es único, o sea que dentro del mismo átomo no hay otro electrón que tenga el mismo "nombre" (al decir "nombre" nos referimos al conjunto de los cuatro números cuánticos).

Al indicar los orbitales asociados a los diferentes electrones de un átomo estamos dando la *configuración electrónica* del mismo.

El átomo de H posee un solo electrón. A dicho electrón le corresponde el nivel de energía más bajo posible, o sea n = 1. Si n = 1, *l* = 0; corresponde al orbital 1s. Por lo tanto su configuración electrónica será $1s^1$. (En la parte derecha superior se indica el número de electrones en dicho orbital atómico). Para el He que tiene 2 electrones será $1s^2$. Los 2 electrones del átomo de helio deben tener spins opuestos, o sea + 1/2 y − 1/2, para cumplimentar el Principio de Exclusión de Pauli.

Los números cuánticos de los dos electrones del orbital ls serán:

n	*l*	m	s	
1	0	0	+1/2	$1\ s^2$
1	0	0	−1/2	

Por lo tanto para n = 1, el número máximo de electrones es 2, ya que no existe otra combinación posible de esos números cuánticos.

A los orbitales s de los distintos niveles siempre le corresponderán dos electrones como máximo, porque el valor de *l* para dichos orbitales es cero, entonces m será cero y s tendrá los valores + 1/2 y − 1/2. Los electrones que tienen spins opuestos se dice que están apareados.

El Li tiene 3 electrones. Dos de ellos asociados al orbital 1s, pero el tercero no puede estarlo porque violaría el principio de exclusión. Por lo tanto, el tercer electrón debe entrar en el segundo nivel, que corresponde a n = 2. Para n = 2, *l* puede ser 0 o 1; *l* = 0 corresponde a menor energía, y por lo tanto la configuración electrónica del Li será $1\ s^2\ 2\ s^1$. Con un razonamiento análogo, la del Be, que posee 4 electrones, será $1\ s^2\ 2\ s^2$. Para n = 2, tenemos todas estas posibilidades de combinación de números cuánticos:

n	*l*	m	s	
2	0	0	+1/2	$2\ s^2$
2	0	0	−1/2	
2	1	−1	+1/2	$2\ p^6$
2	1	−1	−1/2	
2	1	0	+1/2	
2	1	0	−1/2	
2	1	+1	+1/2	
2	1	+1	−1/2	

Para el B (5 electrones), la configuración electrónica será: $1\ s^2\ 2\ s^2\ 2\ p^1$. En el átomo de B aparece por primera vez un electrón asociado a un orbital atómico p, pero puede ser p_x, p_y o p_z en forma indiferente, ya que todos éstos tienen la misma energía.

¿Qué ocurrirá con el C (6 electrones)? El último electrón podría "ubicarse" en el mismo orbital en que está el electrón anterior, con spin opuesto, o podría "ocupar" cualesquiera de los otros orbitales p. La experiencia muestra que es más estable la configuración en que los electrones están en diferentes orbitales, con spins paralelos. Esto se conoce como *Regla de máxima multiplicidad de Hund*, de acuerdo a la cual los electrones tenderán a ocupar diferentes orbitales del mismo subnivel, dando un orden de "llenado" en que hay la máxima cantidad de orbitales semillenos. Por lo tanto, la configuración electrónica detallada del C será:

$$1\ s^2\ 2\ s^2\ 2\ p_x^1\ 2\ p_y^1, \text{ y no } 1s^2\ 2\ s^2\ 2\ p_x^2$$

Como vimos, a los orbitales p de un determinado nivel de energía le pueden corresponder como máximo hasta 6 electrones con sus números cuánticos distintos. Los electrones quedarán distribuidos de la siguiente forma: 2 en el p_x, 2 en el p_y y 2 en el p_z. En cambio, a los orbitales d le corresponderán 10 electrones como máximo y a los f hasta 14 electrones.

Concluyendo, para determinar la configuración electrónica de átomos polielectrónicos debemos considerar, en primer término, el diagrama de energía de los orbitales atómicos (Figura 3.14) y luego asignarle a ellos los electrones, teniendo en cuenta el principio de exclusión y la regla de máxima multiplicidad.

La Tabla 3.II resume la configuración de los átomos de los primeros 11 elementos.

Tabla 3.II

Elemento	Número de electrones	Configuración electrónica
H	1	$1s^1$
He	2	$1s^2$
Li	3	$1s^2\ 2s^1$
Be	4	$1s^2\ 2s^2$
B	5	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1$
C	6	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$
N	7	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
O	8	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
F	9	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$
Ne	10	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^2 = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
Na	11	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

Ejemplo 6:

Dar la configuración electrónica de los átomos del elemento Zr que tienen 40 electrones, y la de los átomos del elemento Pb que tienen 82 electrones. El número entre paréntesis al lado de cada elemento indica el número de electrones.

Zr (40): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^2$

Pb (82): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^2$

Sin embargo, para algunos átomos su configuración electrónica (C.E.) no concuerda con la que se obtiene de hacer uso de la regla de las diagonales.

Si analizamos el caso del Cu (29) y del Cr (24) encontramos:

	C.E. Teórica	C.E. Real
Cu (29)	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^9$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$
Cr (24)	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^4$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$

La razón de esta desviación es la tendencia que presentan los átomos o los iones a tener los subniveles p, d o f completos o semicompletos. Estos subniveles completos o semicompletos le confieren estabilidad especial al átomo.

Nota: De forma similar se pueden justificar las configuraciones electrónicas del oro (79) y de la plata (47).

Au (79) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^1\ 4f^{14}\ 5d^{10}$

Ag (47) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^1\ 4d^{10}$

pero si se intenta hacer lo mismo con el tungsteno (74), no podemos explicar su configuración ya que la misma es:

W (74) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$

Este tipo de irregularidades, así como otras que se presentan especialmente con los átomos de gran tamaño, no son fácilmente explicadas. Aparecen con más frecuencia cuanto mayor es el número de electrones, ya que los niveles de energía de números cuánticos mayores que 5 difieren muy poco entre sí y se hacen muy importantes los entrecruzamientos de los mismos.

Constitución del núcleo. Neutrón. Isótopos

Hasta este punto hemos analizado únicamente el electrón y el núcleo. Rutherford había sospechado que el núcleo estaba constituido por más de un tipo de partículas.

El núcleo, que concentra casi toda la masa del átomo, está formado fundamentalmente por dos clases de partículas: protones (con carga positiva) y neutrones. Esta partícula fue descubierta por Chadwick en el año 1932. Su existencia permite justificar la naturaleza de los isótopos, ya que los *neutrones* son partículas de masa ligeramente mayor que la de los protones, pero con carga eléctrica igual a cero.

La parte extranuclear del átomo está formada por los electrones (con carga negativa).

Las propiedades más importantes de las partículas fundamentales del átomo quedan resumidas en el siguiente cuadro:

Nombre de la partícula	Masa relativa (u.m.a.) aproximada	exacta	Carga eléctrica relativa
electrón	1/1835	0,000549	−1
protón	1	1,00758	+1
neutrón	1	1,00893	0

Las cargas eléctricas están referidas a la carga del electrón, tomada como carga unitaria y arbitrariamente negativa.

Se llama *número atómico* y se simboliza por Z, a la cantidad de protones en el núcleo de un átomo, y *número de masa,* simbolizado por A, a la suma del número de protones y neutrones en el núcleo de un átomo. Normalmente indicamos estos números de la siguiente manera: ${}^{A}_{Z}X$; donde X es el símbolo del elemento.

$${}^{A}_{Z}X \qquad {}^{12}_{6}C \qquad {}^{4}_{2}He$$

Los *isótopos* son átomos que pertenecen al mismo elemento, pero que tienen distinta masa. La diferencia de masa se debe a la diferente cantidad de neutrones en sus núcleos. Por lo tanto, isótopos son átomos que tienen el mismo número atómico, pero tienen distinto número de masa. Generalmente, los isótopos no tienen nombres especiales, sino que se denotan dando el elemento y su número de masa correspondiente, por ejemplo: ${}^{12}C$ y ${}^{14}C$.

Solamente en el caso del hidrógeno, los isótopos reciben nombres especiales:

$${}^{1}_{1}H \text{ (protio)} \qquad {}^{2}_{1}H \text{ (deuterio)} \qquad {}^{3}_{1}H \text{ (tritio)}$$

Los isótopos presentan (generalmente) iguales propiedades químicas y se diferencian en las propiedades físicas. ¿Podemos decir que el número de masa de un isótopo es igual a su masa atómica relativa? Según vimos, las masas del protón y del neutrón se diferencian ligeramente de una u.m.a., por lo tanto el número de masa de un isótopo no es exactamente igual a la masa atómica relativa. Sin embargo en general usaremos como Ar de un isótopo el número de masa del mismo.

Para determinar las masas atómicas relativas de los elementos se hace un promedio "pesado" o "ponderado" de las masas atómicas relativas de cada isótopo perteneciente a dicho elemento.

El cloro se presenta en la naturaleza como:

$${}^{35}_{17}Cl\text{: } 75{,}40\% \text{ y } {}^{37}_{17}Cl\text{: } 24{,}60\%$$

Consideramos la masa atómica relativa de cada uno de los isótopos como 35 y 37 respectivamente, pero la masa atómica relativa del elemento cloro en la naturaleza se calcula así:

$$Ar = \frac{35 \,.\, 75{,}40 + 37 \,.\, 24{,}60}{100} = 35{,}45$$

Por lo tanto encontramos que la masa atómica relativa del elemento cloro es 35,45.

Evidentemente, conociendo Z y A de un átomo dado, podemos saber las partículas subatómicas que lo constituyen:

$$\begin{aligned} Z &= \text{número de protones} \\ A - Z &= \text{número de neutrones} \\ Z &= \text{número de electrones para el átomo} \end{aligned}$$

Ejemplo 7:

Para el átomo ${}^{37}_{17}Cl$, determinar:

a) cómo está constituido el núcleo
b) la configuración electrónica

a) El núcleo está constituido por 17 protones y 20 neutrones (37 − 17 = 20)
b) Cl (Z = 17) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

Guía de estudio

1. ¿Cómo se explican las diferencias entre los rayos catódicos y los rayos positivos obtenidos en un tubo de descarga?
2. ¿Quiénes determinaron la masa y la carga del electrón?
3. ¿Cómo es la masa del electrón comparada con la masa del átomo de hidrógeno?
4. ¿Cuáles son las propiedades más importantes de los rayos α, β y γ?
5. ¿Qué experiencia permitió asegurar que el núcleo de un átomo es mucho más pequeño que el átomo?
6. ¿Cuál fue la experiencia fundamental que hizo rechazar el modelo atómico de Thomson?
7. ¿Cuáles fueron las objeciones más importantes que encontró el modelo atómico de Rutherford?
8. ¿Cuál es la naturaleza de la luz?
9. ¿Cómo se definen los parámetros que caracterizan una onda?
10. ¿Qué es un espectro continuo? ¿Qué es un espectro de líneas?
11. ¿Cuál es el orden creciente de frecuencias para las siguientes radiaciones: radiación infrarroja; rayos X; radiación violeta; radiación roja?
12. Respecto de las radiaciones roja y violeta:

    a) ¿Cuál es la de menor longitud de onda?
    b) ¿Cuál es la que más se desvía en un prisma de cuarzo?
    c) ¿Cuál es la producida por un átomo debido a una transición electrónica energéticamente mayor?
13. Mostrar cómo con un diagrama de niveles de energía se puede explicar el espectro atómico del hidrógeno.
14. El modelo atómico de Bohr, ¿es válido para el elemento Na (Z = 11)?

15. ¿Por qué no se observan propiedades ondulatorias en objetos grandes en movimiento?
16. ¿Qué significa para un átomo estar en el estado energético fundamental?
17. ¿Qué significado físico tiene cada uno de los términos en la ecuación $\Delta E = h\nu$?
18. ¿Cuáles son los números cuánticos necesarios para describir un electrón en un átomo?
19. ¿Qué es la configuración electrónica de un átomo? ¿Cómo se obtiene?
20. ¿Qué es un orbital?
21. ¿Por qué no hay orbitales atómicos d_{xy}, d_{xz}, etc. en el 2° nivel principal?
22. ¿Qué son los isótopos?
23. ¿Cómo se descubrió la existencia de isótopos?
24. ¿Por qué la masa atómica relativa del Cu (63,5) no es un número entero?
25. ¿Cuáles son los nombres, masas y cargas de las principales partículas subatómicas conocidas?

Ejercitación

1. Calcular la frecuencia asociada a una radiación de 400 nm. ($c = 3{,}00.10^8\ m\ s^{-1}$).

R.: $7{,}50.10^{14}\ s^{-1}$

2. Calcular la energía y frecuencia de una radiación de 750 nm ($c = 3{,}00.10^8\ m\ s^{-1}$; $h = 6{,}63.10^{-27}$ erg s).

R.: $2{,}65.10^{-12}$ erg; $4{,}00.10^{14}\ s^{-1}$

3. Explicar por qué, cuando el electrón cae del segundo nivel de energía al primero, la radiación resultante es de menor longitud de onda que la obtenida cuando el electrón cae del tercer al segundo nivel energético.

4. Las lámparas de vapor de mercurio usadas para la iluminación de calles producen una luz correspondiente al espectro atómico de emisión de Hg. Una de estas líneas es verde y tiene una longitud de onda de 546 nm. Calcular la frecuencia de dicha línea.

R.: $5{,}49.10^{14}$ Hz

5. Calcular en joules la energía que debe suministrarse a un átomo de hidrógeno para que su electrón que está en el estado fundamental n = 1 pase al nivel n = 3.

R.: $1{,}94.10^{-18}$J

6. Demostrar en base a los números cuánticos que el número máximo de electrones que se pueden "ubicar" en los orbitales atómicos de número cuántico principal 3 es 18.

7. Contestar las siguientes afirmaciones, con verdadero o falso, justificando en cada caso su respuesta:

a) Todos los electrones de un mismo nivel energético tienen igual spin.

b) Exceptuando el nivel n = 1, todos los electrones que se encuentran en diferentes orbitales del mismo nivel principal, tienen la misma energía.

c) En los orbitales atómicos f se pueden "ubicar" hasta 14 electrones con distintos números cuánticos.

8. ¿Cuántos electrones sin aparear hay en un átomo de oxígeno (Z = 8) en su estado fundamental?

R.: 2 electrones

9. ¿Cuáles son los números cuánticos n y l del último electrón de un átomo de P (Z = 15)?

R.: n = 3
l = 1

10. Dar las configuraciones electrónicas de los átomos de los elementos de Z = 3; 11; 19; 37; 55; ¿Encuentra alguna analogía entre ellas?

11. Dar las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos: Z = 6; 12; 20; 31; 42; 50.

12. Indicar la composición nuclear de un átomo con Z=40 y A=84.

R.: 40 protones, 44 neutrones

13. Indicar para cada una de las siguientes afirmaciones si es válida o no, justificando en cada caso su respuesta:

Para un átomo dado,
a) los protones ocupan la zona nuclear.
b) el número atómico es la suma de protones y neutrones.
c) la masa de un protón es mucho menor que la masa de un neutrón.
d) los electrones forman parte del núcleo.
e) los neutrones ocupan la zona extranuclear.
f) el número de protones es igual al número de electrones.
g) con el número atómico se puede determinar el número de neutrones.
h) la zona nuclear ocupa un pequeño volumen sin masa.

14. Indicar para cada una de las siguientes afirmaciones si es válida o no, justificando en cada caso su respuesta:

a) los isótopos son átomos que tienen igual número de neutrones.
b) si dos átomos tienen igual número de masa, son isótopos.
c) $^{12}_{6}C$ y $^{13}_{6}C$ forman un par de isótopos.
d) el número de masa es suficiente para conocer la estructura nuclear.
e) dos isótopos tienen igual número de masa, pero distinto número atómico.

15. Completar el siguiente cuadro:

Símbolo	Z	A	Número protones	Número electrones	Número neutrones
Ca	20				20
Ne			10		10
	29	64			
				30	35
Mn		55			30
P			15		16
		6		3	
Ag	47				61
Na	11				12

16. Calcular las masas atómicas relativas de los elementos que se indican a continuación, según la abundancia natural de sus isótopos:

a) ^{6}Li 7,50%; ^{7}Li 92,5%

b) ^{10}B 20,0; ^{11}B 80,0%

c) ^{28}Si 92,2%; ^{29}Si 4,7%; ^{30}Si 3,1%

d) ^{32}S 95,00%; ^{33}S 0,75%; ^{34}S 4,20%; ^{36}S 0,05%

e) ^{25}Mg 10,11%; ^{26}Mg 11,29%; ^{24}Mg 78,60%

R.: a) 6,93; b) 10,8; c) 28,1; d) 32,09; e) 24,33

17. La masa atómica relativa del carbono es 12,011, estando formado fundamentalmente por ^{12}C y ^{13}C. ¿Cuál es el porcentaje de abundancia de cada isótopo?

R.: ^{12}C: 98,9%; ^{13}C: 1,1%

18. El cobre natural está formado por los isótopos, ^{63}Cu y ^{65}Cu. ¿Cuál es el porcentaje de cada uno, si su masa atómica relativa es 63,54?

R.: ^{65}Cu: 27,0%; ^{63}Cu : 73,0%

CAPÍTULO 4

CLASIFICACIÓN PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

Introducción

Desde el momento en que se descubrieron los primeros elementos se intentó ordenarlos o clasificarlos para poder estudiar sus propiedades. Sin embargo, fue recién en el siglo pasado, después de la formulación de la teoría atómica de Dalton, cuando se lograron los primeros resultados. Dalton contribuyó fundamentalmente en este aspecto, porque a partir de su teoría comienza a hablarse por primera vez de "peso atómico de los elementos".

En el año 1817, Döbereiner analizó propiedades de elementos en grupos de tres de ellos (llamadas triadas de Döbereiner). Se formaban triadas de elementos con propiedades químicas similares y se buscaba alguna relación entre estas propiedades y sus "pesos atómicos". Ejemplo: en el caso del cloro, bromo, yodo, con muchas propiedades químicas comunes, surge que el "peso atómico" del bromo es aproximadamente la media aritmética de los "pesos atómicos" del cloro y del yodo. Esta regularidad se da en otras tríadas como ser: S, Se, Te o Li, Na, K.

Nota: El "peso atómico" es lo que actualmente llamamos masa atómica relativa.

"Pesos atómicos"	*Media aritmética*	*"Peso atómico"*
Cl = 35; I = 127	$Br = \frac{35 + 127}{2} = 81$	Br = 80
S = 32; Te = 128	$Se = \frac{32 + 128}{2} = 80$	Se = 79
Li = 7; K = 39	$Na = \frac{7 + 39}{2} = 23$	Na = 23

En el año 1864, Newland propuso ordenar los elementos conocidos en función creciente de sus "pesos atómicos" y verificó que las propiedades de los mismos reaparecen después de intervalos de 8 elementos. Esta regularidad se conoció como ley de las octavas de Newland, por una analogia con la escala musical. Ejemplo: el litio (que se creía entonces era el segundo elemento en orden de peso luego del hidrógeno) y el sodio (en el mismo orden, se lo consideraba noveno, porque el helio y el neón no habian sido descubiertos) estaban separados por una "octava". Este ordenamiento fue ridiculizado en su momento, pero años más tarde recibió la aprobación general.

Los pasos definitivos para la clasificación periódica fueron dados por Mendeléev en el año 1869 y por Lothar Meyer años más tarde. Ambos publicaron versiones independientes de un sistema periódico, ordenando los elementos en función de pesos atómicos crecientes.

El mérito de la formulación de la llamada *"ley periódica"* correspondió a Mendeléev y Lothar Meyer, pero como el primero fue mucho más claro en su exposición, en el análisis de mayor número de propiedades físicas y químicas y en la predicción de elementos no descubiertos hasta ese momento, hablamos generalmente de la Tabla Periódica de Mendeléev.

La ley periódica formulada por Mendeléev decía: "Las propiedades de los elementos se encuentran en dependencia periódica con sus pesos atómicos". En base a esto, Mendeléev propuso por primera vez una tabla periódica de elementos, en la cual éstos aparecían ordenados como muestra la tabla 4.1.

Tabla 4.I

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe,Co, Ni,(Cu)
5	(Cu)	Zn	—	—	As	Se	Br	
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru,Rh, Pd,(Ag)
7	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	D_y	Ce	—	—	—	——
9	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	Er	La	Ta	W	—	Os,Ir, Pt,(Au)
11	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi			
12	—	—	—	Th	—	U	—	——

El trabajo de Mendeléev fue realmente una hazaña científica, especialmente si tenemos en cuenta que por esa época se conocían solamente 63 elementos y los "pesos atómicos" y las "valencias" de muchos de ellos eran incorrectos.

Se definía como valencia de un elemento a la capacidad de combinación de sus átomos respecto de la del hidrógeno (1) o la del oxígeno (2). A principios de este siglo se determinó que la valencia coincide con el número de electrones que gana, cede o comparte un átomo de un elemento al formar una unión en una sustancia química.

A tal punto Mendeléev le dio importancia a la similitud de las propiedades fisicoquímicas que, cuando el orden de "pesos atómicos" exigía una posición incongruente desde el punto de vista químico, sacrificó el orden de dichos "pesos atómicos". Ejemplo: invirtió el orden entre el I (yodo) y el Te (teluro), porque si el I (peso atómico = 127) se colocaba antes que el Te (peso atómico = 128), aparecía el I en el grupo del S (azufre) y Se (selenio), y el Te quedaba en el grupo del cloro y bromo, lo cual no coincidía con el criterio elegido. Mendeléev pensó en su momento que los "pesos atómicos" estaban mal determinados, pero esto no resultó ser la explicación correcta. Más sorprendente aún fue el hecho de que para evitar otras in-

congruencias, dejó lugares o huecos en su tabla para ubicar en ellos a elementos todavía no conocidos, e incluso predijo con asombrosa exactitud muchas propiedades de los mismos, por ejemplo la existencia y propiedades del eka-aluminio, eka-boro y eka-silicio. El eka-aluminio resultó ser el galio (Ga), descubierto en 1875 por De Boisboudran; el eka-boro, el escandio (Sc), descubierto en 1879 por Nilson, y el eka-silicio, el germanio (Ge), descubierto en 1886 por Winkler. El grado de exactitud de las propiedades predichas para el germanio puede verse en la tabla 4.II.

Tabla 4.II

Predicción de las propiedades del germanio

PROPIEDAD	EKA-SILICIO (Mendeléev 1871)	GERMANIO (Winkler 1886)	ACTUAL
Peso Atómico	72	72,32	72,59
Peso Específico (g/cm^3)	5,5	5,47	5,35
Volumen Atómico(*) (cm^3)	13	13,22	13,5
Color	Gris oscuro	Gris blanco	Gris blanco
Valencia máxima	4	4	4
Acción del HCl (aq)(**)	Poco soluble	Insoluble	Insoluble
Acción del NaOH (aq)	Soluble	Soluble en NaOH conc.	Soluble en NaOH conc.

(*) se refiere al volumen de un mol de átomos
(**) solución acuosa

Todas las tablas periódicas que se conocieron posteriormente a la de Mendeléev fueron ligeras modificaciones de ésta, y se continuaron usando los "pesos atómicos" de los elementos como base para su ordenamiento.

Se mantenían, sin embargo, las dificultades para justificar las inversiones de pesos atómicos que debían aparecer en el ordenamiento para poder respetar las propiedades de los elementos, como en los casos Ar - K, Co – Ni y Te – I.

Fue recién después que Moseley (en 1913) formulara el concepto de número atómico cuando se estableció que las propiedades de los elementos dependen fundamentalmente del número de electrones que tenga su átomo y por lo tanto de su número atómico:

Las repeticiones periódicas en las configuraciones electrónicas externas permiten explicar la periodicidad de propiedades cuando se usa como base de la clasificación el número atómico.

La *Ley Periódica actual* se enuncia de esta manera: las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos.

La versión moderna de la *Tabla Periódica* incluye todos los elementos conocidos (107), ubicados en orden creciente de sus números atómicos, sin ningún tipo de inversión. Los elementos quedan dispuestos en la tabla, formando hileras horizontales, llamadas *períodos*, y columnas verticales, llamadas *grupos*. Todos los elementos de un mismo grupo tienen propiedades químicas similares. La disposición de los elementos puede verse en la Tabla 4.III.

Tabla 4.III

Grupo	I	II										III	IV	V	VI	VII	VIII
Período 1	H 1																He 2
2	Li 3	Be 4										B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12	Elementos de transición									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	*	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	**	Unq 104	Unp 105	Unh 106	Uns 107											

* La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
** Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103

La tabla periódica actualmente en uso tiene 18 columnas verticales en lugar de 8 como tenía la de Mendeléev (Tabla 4.I).

La comisión de Nomenclatura Inorgánica de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomienda para los elementos desde el número atómico 104 en adelante una nomenclatura directamente vinculada con su número atómico, y el uso de símbolos de tres letras. Así, el Unq (Z = 104) debería llamarse Unnilquadium, el Unp (Z = 105) debería llamarse Unnilpentium, etc. Además, en 1985 propuso el uso de una nu-

meración corrida del número 1 al 18 para los grupos de la tabla periódica, en lugar de la tradicional división en grupos A y B.

Así por ejemplo, el Sc (grupo IIIB) pertenecería al grupo 3; el Co (grupo VIIIB) al grupo 9; el Zn (grupo IIB) al grupo 12 y el Kr (grupo VIIIA) al grupo 18.

En este texto utilizaremos la numeración tradicional que se indica en la tabla 4.III.

4.1 *Períodos y Grupos de la Tabla Periódica*

Antes de proceder al análisis de períodos y grupos de la tabla periódica, definiremos *configuración electrónica externa* (C.E.E.) de un elemento: es la configuración correspondiente a aquellos electrones involucrados en las reacciones o cambios químicos. Así por ejemplo:

La configuración electrónica del $_{20}$Ca es:

$$_{20}\text{Ca C.E.: } 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$$

Para simplificar la escritura y teniendo en cuenta la configuración electrónica del gas noble anterior, $_{18}$Ar C.E.: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, reemplazamos para el

$$_{20}\text{Ca C.E.: [Ar] } 4s^2$$

La configuración electrónica externa será:

$$_{20}\text{Ca C.E.E.: } 4s^2$$

Cuando los orbitales de un subnivel d ó f están completos (nd^{10} ó nf^{14}) y el elemento tiene por lo menos un electrón más en un subnivel de mayor energía, aquéllos no forman parte de la configuración electrónica externa.

Ejemplo 1:

Determinar la C.E.E. de los átomos de los elementos: $_{29}$Cu; $_{33}$As y $_{48}$Cd

$_{29}$Cu C.E. : [Ar] $4s^1\ 3d^{10}$
$_{29}$Cu C.E.E. : $4s^1\ 3d^{10}$

$_{33}$As C.E. : [Ar] $4\ s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$
$_{33}$As C.E.E. : $4s^2\ 4p^3$

$_{48}$Cd C.E. : [Kr]$5s^2\ 4d^{10}$
$_{48}$Cd C.E.E.: $5s^2\ 4d^{10}$

Para comprender mejor cómo se distribuyen los elementos en los distintos períodos y grupos debemos tener en cuenta el diagrama de la figura 3.14 y las posibles combinaciones de los números cuánticos.

Tabla 4.IV

n	l	Orbital	m	s	Número de combinaciones posibles
1	0	1s	0	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	8
	1	2p	+1,0,−1	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
3	0	3s	0	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	18
	1	3p	+1,0,−1	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
	2	3d	+2,+1,0,−1,−2	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
4	0	4s	0	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	32
	1	4p	+1,0,−1	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
	2	4d	+2,+1,0,−1,−2	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
	3	4f	+3,+2,+1,0,−1,−2,−3	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	

¿Qué analogías podemos observar entre la Tabla 4.IV y la tabla periódica (Tabla 4.III)?

En el *1er período* aparecen solamente dos elementos, hidrógeno (H) y helio (He), ya que el número de combinaciones posibles de números cuánticos para el orbital 1s es dos. Comúnmente decimos que este orbital se "llena" o "está ocupado" por dos electrones. Sin embargo, debemos recordar que los orbitales no son un conjunto de "cajas vacías" ubicadas sobre una escala energética.

El tercer electrón en el litio (Li) debe entrar en el orbital 2s y comienza el *2° período*. Como hay un orbital 2s y 3 orbitales 2p, cada uno capaz de ubicar 2 electrones, este período tiene 8 elementos y termina en el Neón (Ne), que tiene C.E.E. $2s^2\ 2p^6$. El *3er período* nuevamente tiene 8 elementos, ¿por qué? Si tenemos en cuenta el diagrama de energía vemos que se ocupa el orbital 4s antes del 3d, estos 8 elementos corresponden por lo tanto al llenado de los orbitales 3s y 3p.

Los elementos en cuyo átomo el último electrón se encuentra en un orbital s ó p se denominan *elementos representativos*.

El 4° período comienza con el potasio (K) y el orbital 4s se completa con el calcio (Ca), pero por ubicación del nivel energético corresponderá, ahora sí, el llenado de los 5 orbitales 3d. Esto da lugar a 10 elementos por acomodamiento de 10 electrones. Estos elementos, en los cuales el último electrón de sus átomos se encuentra en un orbital d, se denominan *elementos de transición*. Este período se completa con el llenado de los orbitales 4p. El número total de elementos será 18.

¿Qué orbitales se completan en el *5° período*? Si tenemos en cuenta los niveles energéticos tienen que completarse los orbitales en el siguiente orden: 5s, 4d y 5p. El número total de elementos en este período es nuevamente 18.

En el *6° período* se llena primero el orbital 6s, luego aparece el lantano (La), cuya C.E.E. es $6s^2$ y $5d^1$, y luego se completan primero los 7 orbitales 4f, comenzando con el Cerio (Ce), C.E.E. $6s^2\ 4f^2$, y finalizando

con el lutecio (Lu), C.E.E. $6s^2\ 5d^1\ 4f^{14}$. ¿Por qué se llenan 7 orbitales 4f? Observando la tabla 4.IV vemos que si n = 4, m puede tomar 7 valores. Estos elementos, en los cuales el último electrón del átomo se encuentra en un orbital f, se denominan *elementos de transición interna*, y en particular los elementos de transición interna del 6° período se denominan lantánidos. El sexto periodo se completa por el llenado de los orbitales 5d y 6p restantes.

¿Cuántos elementos corresponden al 6° periodo? Teniendo en cuenta la cantidad de electrones que completan cada uno de los orbitales: 6s (2e), 4f (14e), 5d (10e) y 6p (6e) resultan 32 elementos.

El *7° período* comienza con el llenado del orbital 7s, con los elementos francio (Fr) y radón (Rn); luego aparece un elemento con su último electrón en el orbital 6d, el actinio (Ac), y seguidamente se completan los 7 orbitales f y aparecen 14 elementos denominados actínidos o transuránidos (más allá del uranio).

Para evitar que la tabla periódica sea excesivamente larga, los elementos de transición interna suelen situarse en filas separadas en el extremo inferior de la misma.

La configuración electrónica de los últimos elementos (número atómico 104 en adelante) no se conoce con exactitud.

Ejemplo 2:

Indicar a qué período pertenecen los elementos $_{25}Mn$ y $_{82}Pb$ y qué tipo de elementos son.

$_{25}Mn$ C.E.E.: $4s^2\ 3d^5$; pertenece al 4° periodo.

$_{82}Pb$ C.E.E. : $6s^2\ 6p^2$; pertenece al 6° periodo.

Como podemos observar, el número de período coincide con el número cuántico n del orbital s con que comienza la configuración electrónica externa.

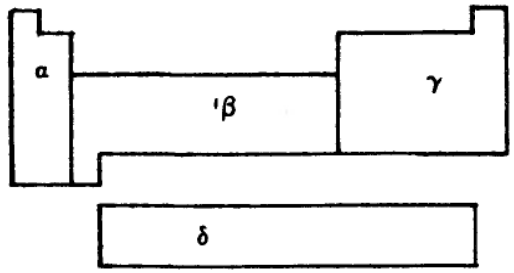
El Mn es un elemento de transición (último electrón en subnivel d) y el Pb es un elemento representativo (último electrón en subnivel p).

Si observamos la tabla periódica (Tabla 4.III) vemos que los elementos correspondientes a los subgrupos A son aquellos en los cuales el último electrón del átomo ocupa un orbital s ó p (elementos representativos). En cambio, los elementos correspondientes a los subgrupos B son aquellos en los cuales el último electrón del átomo ocupa un orbital d (elementos de transición).

Los elementos de transición interna no pertenecen a ningún grupo.

Ejemplo 3:

Dado el siguiente esquema de la Tabla Periódica:



a) ¿Cómo se denominan los elementos correspondientes a cada bloque?
b) ¿A qué subgrupos pertenecen dichos elementos?
c) ¿Qué orbitales ocupa el último electrón de estos elementos?

a) Los elementos ubicados en los bloques α y γ se denominan elementos representativos, los ubicados en el bloque β, elementos de transición, y en el bloque δ, elementos de transición interna.
b) Los elementos de los bloques α y γ pertenecen a subgrupos A, mientras que los del bloque β pertenecen a subgrupos B.
c) En los elementos del bloque α, el último electrón del átomo ocupa un orbital s; en los del bloque β un orbital d; en los del bloque γ un orbital p y en los del bloque δ un orbital f.

Los elementos pertenecientes a la misma columna, es decir al mismo grupo o familia de la tabla periódica, tienen por lo general la misma configuración electrónica externa. Este hecho les confiere propiedades químicas semejantes.

En el grupo I, subgrupo A (grupo IA), la configuración electrónica externa de los elementos es ns^1, con n variando entre 1 y 7. Reciben el nombre de metales alcalinos, salvo el primero, hidrógeno, que no está incluído dentro de ellos.

El elemento hidrógeno no tiene un lugar adecuado en la tabla periódica. Se lo ubica en el grupo IA debido a su configuración electrónica externa, sin embargo difiere en sus propiedades de los metales alcalinos.

El grupo IB está formado por los metales de transición:

Cu $4s^1\ 3d^{10}$
Ag $5s^1\ 4d^{10}$ C.E.E.: $ns^1\ (n-1)d^{10}$
Au $6s^1\ 5d^{10}$

El hecho de tener todos 1 electrón en el orbital ns les confiere algunas propiedades similares a las de los metales alcalinos.

¿Cuáles serán las configuraciones electrónicas externas de los grupos restantes? Consideremos, por ejemplo, el grupo III. Para el grupo IIIA (familia del boro o trielos), la configuración electrónica externa será $ns^2\ np^1$, con n variando de 2 a 6.

Para el grupo IIIB, la configuración electrónica externa será $ns^2\ (n-1)d^1$. Los átomos de los elementos pertenecientes al grupo III, subgrupo A ó B, tienen 3 electrones en su configuración electrónica externa.

El grupo VIIIA está formado por los elementos cuya configuración electrónica externa es $ns^2\ np^6$, con n variando entre 2 y 6 (con excepción del He, C.E.E. $1s^2$). Por lo tanto tienen todos 8 electrones externos (el He tiene 2). Esta configuración es particularmente estable y estos elementos tienen muy poca reactividad química. De ahí que se llaman gases nobles o gases inertes. También suele llamárselos gases raros (porque son escasos en la naturaleza). El grupo está formado por los elementos He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.

El subgrupo VIIIB está formado por los elementos de transición:

Fe, Co, Ni
Ru, Rh, Pd
Os, Ir, Pt

La C.E.E. $ns^2\ (n-1)\ d^{6-8}$ a veces se estabiliza en $ns^{(0,1)}\ (n-1)d^{7,\ 8,\ 10}$.

A estos elementos se los incluye juntos en el subgrupo VIIIB, y lo único que tienen en común con los del grupo VIIIA es la baja reactividad química, comparada con la de los demás metales de la tabla.

En la tabla 4.V se resumen las configuraciones electrónicas externas de los elementos de los distintos grupos.

Tabla 4.V

GRUPO	Subgrupo A		Subgrupo B
	C.E.E.	Nombre	C.E.E.
I	ns^1	Alcalinos	$ns^1(n-1)d^{10}$
II	ns^2	Alcalino-térreos	$ns^2(n-1)d^{10}$
III	ns^2np^1	Familia del boro	$ns^2(n-1)d^1$
IV	ns^2np^2	Familia del carbono	$ns^2(n-1)d^2$
V	ns^2np^3	Familia del nitrógeno	$ns^2(n-1)d^3$
VI	ns^2np^4	Familia del oxígeno	$ns^2(n-1)d^4$ *
VII	ns^2np^5	Halógenos o familia del flúor	$ns^2(n-1)d^5$ **
VIII	ns^2np^6	Gases nobles, inertes o raros	no hay regla general

* en algunos casos $ns^1(n-1)d^5$
** en algunos casos $ns^1(n-1)d^6$

¿Cómo podemos ubicar en la tabla periódica a un elemento representativo, conociendo su número atómico?

Al conocer el número atómico, podemos escribir su configuración electrónica. El número cuántico principal (n) de la C.E.E. nos indica el período, y el grupo lo obtenemos sumando el número de electrones de dicha C.E.E.

Ejemplo 4:

Ubicar el elemento $_{35}X$ en la Tabla Periódica.

$_{35}X$ C.E. : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
C.E.E.: $4s^2\ 4p^5$

4° período y grupo VIIA (2 + 5).

¿Cómo podemos ubicar en la tabla periódica a un elemento de transición, conociendo su número atómico?

El número cuántico principal (n) de la C.E.E. nos indica el período. El conocimiento del número atómico exclusivamente, no nos permite determinar en todos los casos a qué grupo pertenece.

Por último, en la tabla periódica (Tabla 4.III) podemos observar una línea gruesa diagonal y escalonada que separa los elementos metálicos de los no metálicos. Este límite es aproximado.

Los elementos metálicos son aquellos que se encuentran hacia la izquierda de la línea divisoria, y los no metálicos hacia la derecha.

Los metales tienen un brillo plateado; son buenos conductores de la corriente eléctrica y del calor; la mayor parte de ellos son maleables y dúctiles. Son sólidos a presión y temperatura ambiente, salvo algunos como el mercurio (Hg), que es líquido.

Contrariamente, los no metales, a presión y temperatura ambiente, pueden ser gases, líquidos o sólidos blandos y quebradizos, y son generalmente malos conductores del calor y de la corriente eléctrica.

Ejemplo 5:

El elemento de número atómico 80 ¿a qué grupo y período pertenece? ¿Qué características tiene?

$_{80}X$ C.E.: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$
$_{80}X$ C.E.E.: $6s^2\ 5d^{10}$
período : 6°
grupo : IIB (ver Tabla 4.V)

Todos los elementos de transición y de transición interna son metálicos, por lo tanto el elemento $_{80}X$ también lo es.

Consultando la tabla periódica, vemos que $_{80}X$ corresponde al mercurio (Hg) y que se encuentra a la izquierda de la línea divisoria entre metales y no metales. En consecuencia, es un metal.

4.2 *Propiedades Periódicas*

Hemos visto la similitud en las configuraciones electrónicas externas para diferentes elementos. Esto permite su ubicación en diferentes grupos o familias y significa que los elementos así agrupados presentan características similares.

Analizaremos ahora cómo varían las diferentes propiedades de los elementos a lo largo de la tabla periódica, lo cual nos permitirá más adelante una correcta caracterización de las distintas uniones químicas.

Radio atómico

Vimos en el capítulo 3 que sólo se puede conocer la probabilidad de que un electrón se encuentre en un cierto instante en determinado lugar y con una determinada velocidad. Por lo tanto, no corresponde definir radio atómico como la distancia entre el núcleo y el electrón más externo, como si el átomo fuera una esfera rígida. Para obtener radios atómicos se utilizan datos experimentales de distancias interatómicas que pueden obtenerse en sustancias homo y heteronucleares.

Definimos el radio atómico para un elemento X como la mitad de la distancia entre los núcleos de los dos átomos de X cuando forman la unión X-X. Por ejemplo, el radio atómico para el Br es 1,15 A, porque la distancia internuclear en la molécula de Br_2 es 2,30 A.

En la Tabla 4.VI tenemos los valores de radios atómicos (en A) para los elementos representativos en los primeros cuatro períodos. Cabe aclarar que los valores de radio atómico difieren marcadamente según la bibliografía utilizada.

Tabla 4.VI

H 0,37						
Li 1,23	Be 0,89	B 0,80	C 0,77	N 0,74	O 0,74	F 0,72
Na 1,57	Mg 1,35	Al 1,25	Si 1,17	P 1,10	S 1,04	Cl 0,99
K 2,02	Ca 1,74	Ga 1,26	Ge 1,22	As 1,21	Se 1,17	Br 1,14

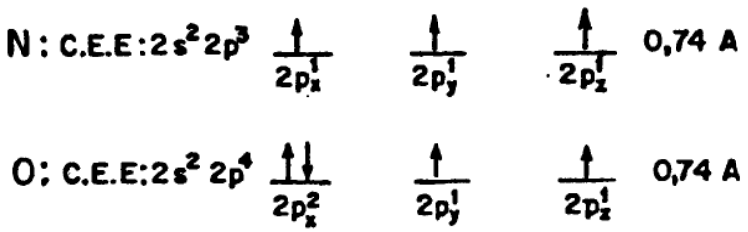
Los valores de la Tabla indican que al aumentar el número atómico dentro de un grupo se produce un aumento del radio atómico, mientras que en un período se produce una disminución del mismo hasta llegar a los halógenos.

¿Podemos explicar estos hechos en base a los cambios que se producen en las configuraciones electrónicas?

A medida que aumenta el número atómico de los elementos de un determinado grupo, como por ejemplo Li, Na, K en el grupo IA, aumenta el número cuántico n, en consecuencia el orbital s es cada vez mayor y por lo tanto aumenta el radio atómico. En cambio, cuando aumenta el número atómico de los elementos de un determinado período, por ejemplo el 2°, el valor del número cuántico n permanece constante. Como la carga nuclear aumenta, los electrones externos se encuentran más atraídos por el núcleo y por lo tanto se reduce el radio.

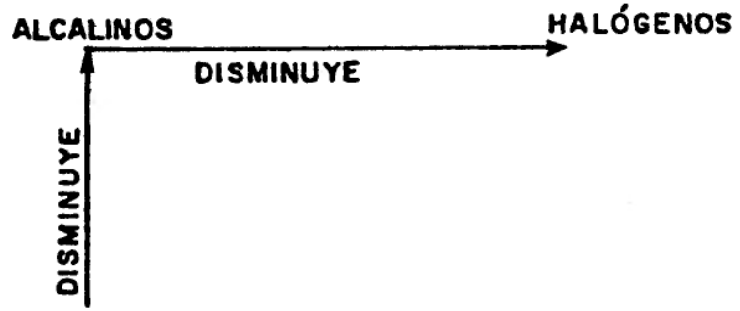
¿Cómo explicamos la similitud de radios atómicos del nitrógeno y del oxígeno?

Observemos la ubicación de los electrones p del N y del O:



El cuarto electrón agregado en el oxígeno experimentará una repulsión por haberse ubicado en un orbital ya ocupado, esto expande la nube electrónica y en lugar de continuar disminuyendo, el radio se mantiene prácticamente constante.

Como regla general podemos representar las variaciones de radio atómico a lo largo de la tabla por el siguiente esquema:



Ejemplo 6:

Ordenar los radios atómicos de $_{11}Na$, $_{15}P$ y $_{55}Cs$.

$_{11}Na$ C.E.E.: $3s^1$
$_{15}P$ C.E.E.: $3s^2\ 3p^3$
$_{55}Cs$ C.E.E.: $6s^1$

Comparemos primero los radios atómicos del Na y del P que pertenecen al mismo período. Como el número atómico del sodio es menor, su radio será mayor:

$$r_{Na} > r_P$$

Si ahora analizamos el Na y el Cs, que pertenecen al grupo IA, obtendremos:

$$r_{Cs} > r_{Na}$$

ya que el Cs presenta mayor número atómico. En consecuencia:

$$r_{Cs} > r_{Na} > r_P$$

Energía de ionización

Hemos visto anteriormente que cuando un átomo de hidrógeno se excita por una fuente externa de energía, el electrón "salta" de su estado fundamental a niveles de energía superiores. Cuanto mayor es la energía que se entrega al átomo, mayor será el nivel de energía al cual accederá el electrón. Una situación similar se presenta al entregar energía al átomo de cualquier elemento. Si se le da una cantidad suficiente de energía, se producirá el fenómeno de "arrancar" un electrón, separándolo de la influencia del núcleo central (es como si se lo hubiera alejado al infinito).

Este fenómeno, conocido como ionización, se puede representar del siguiente modo:

$$M\ (g) \longrightarrow M^+\ (g) + e^-$$

Un átomo del elemento M en el estado gaseoso, es decir sin interacción con otros, pierde 1 electrón y se forma la especie química M^+ (ion monopositivo de M).

Un *ion* es un átomo o grupo de átomos cargado eléctricamente.

Denominamos ***energía de ionización*** a la energía que es necesario entregar a un átomo gaseoso (aislado) en su estado fundamental, para "arrancar" el electrón más debilmente unido y transformar al átomo en un ion monopositivo.

Esta energía s. mide en kJ/mol o kcal/mol.

Nota: en la bibliografía se encuentra muy difundido el nombre de Potencial de Ionización para esta magnitud, utilizándose como unidad habitual el eV/at. (electronvolt por átomo). Equivalencias:

$$1\ eV/at = 1{,}60.10^{-19}\ J/at$$

$$6{,}02.10^{23}\ eV/mol = 96{,}5\ kJ/mol = 23{,}1\ kcal/mol$$

Cuando en el proceso de ionización se le "quita" un electrón a un átomo aislado, se habla de primera ionización y a la energía asociada Energía de Primera Ionización.

Para los casos posteriores utilizaremos los términos Energía de Segunda, Tercera Ionización, etcétera.

$M^+\ (g) \longrightarrow M^{2+}\ (g) + e^-$ Segunda Ionización
$M^{2+}\ (g) \longrightarrow M^{3+}\ (g) + e^-$ Tercera Ionización

En los procesos de ionización es necesario entregar energía (proceso endotérmico) y ésta va en aumento al pasar de la primera a la segunda y tercera etapa, ya que va a resultar más dificultoso extraer un electrón a un ion dipositivo que a uno monopositivo, y así sucesivamente. Pensemos en la interacción atractiva entre dos cargas de distinto signo (ley de Coulomb)

Ejemplo:

Cromo	Energía de Ionización	kJ/mol
	Primera	653
	Segunda	1591
	Tercera	2987

¿Cómo variará la energía de ionización a lo largo de un grupo? Consideremos por ejemplo al grupo IA. La configuración electrónica externa es ns^1. Al aumentar Z en el grupo, el radio atómico aumenta. Los electrones externos, más alejados del núcleo, son menos atraídos por éste y se hallan más débilmente unidos, por lo tanto son más susceptibles de ser arrancados. Asimismo, los electrones internos se encuentran "apantallando" la carga nuclear, impidiendo en parte que ésta influya sobre los electrones más externos.

En consecuencia, al descender en un grupo se produce una disminución de la energía de ionización, como podemos observar en el siguiente ejemplo:

	E.I. (kJ/mol)	C.E.E.
Li	520	$2s^1$
Na	496	$3s^1$
K	419	$4s^1$
Rb	403	$5s^1$
Cs	376	$6s^1$

¿Qué sucederá con la energía de ionización a lo largo de un período? Analicemos los valores experimentales obtenidos para el 2° período.

Elemento	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Energía de Primera Ionización (kJ/mol)	520	900	800	1089	1402	1314	1681	2081

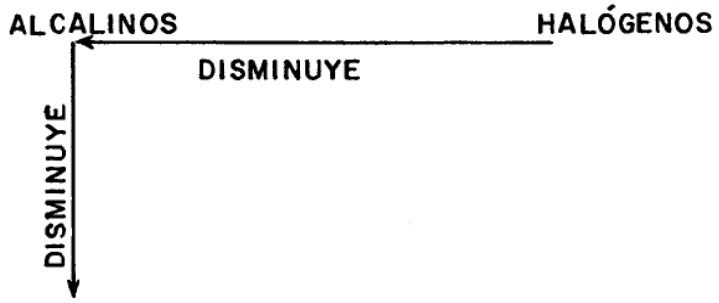
En general se produce un aumento al pasar del metal alcalino al gas noble, con algunas excepciones. Esto es explicable por el aumento de la carga nuclear y el hecho de que los electrones que se agregan en el mismo nivel cuántico (el correspondiente a n = 2 en este caso) no producen apantallamiento. Según vimos anteriormente, el aumento de carga nuclear trae como consecuencia una disminución del radio atómico y por lo tanto una mayor atracción por parte de la carga nuclear hacia los electrones, con lo cual resulta más difícil separarlos.

No obstante, hay en la secuencia ejemplificada anteriormente algunas anomalías que se presentan al pasar del Be al B y del N al O. Esto puede ser atribuído a la gran estabilidad asociada a la presencia de subniveles electrónicos llenos o semillenos. Así, los elementos del grupo IIA (C.E.E. ns^2) tienen mayores energías de ionización que sus vecinos IA (C.E.E. ns^1) y IIIA (C.E.E. $ns^2\ np^1$); del mismo modo los elementos del grupo VA (C.E.E. $ns^2\ np^3$) presentan máximos anómalos comparados con los valores de los elementos del grupo IV A (C.E.E. $ns^2\ np^2$) y VI A (C.E.E. $ns^2\ np^4$).

Grupo IIA	subnivel completo	C.E.E. ns^2
Grupo VA	subnivel semicompleto	C.E.E. $ns^2\ np^3$

En dichas configuraciones completas o semicompletas resultará más "trabajoso" extraer un electrón, y por ello aparecerán valores anormalmente elevados de energías de ionización.

Se puede resumir en general la variación de esta propiedad a lo largo de la tabla periódica con el siguiente esquema:



Si comparamos con la variación del radio atómico, ¿qué observamos?

Energía de Unión Electrónica o Afinidad Electrónica

Denominamos Energía de Unión Electrónica (E.U.E.) a la energía asociada al proceso de agregar un electrón a un átomo gaseoso (aislado) en el estado fundamental.

$$X\ (g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$$

Generalmente este proceso es exotérmico, es decir, que se libera energía.

Nota: Por convención se asignan valores positivos a las energías involucradas en procesos endotérmicos, es decir, aquellos en los cuales se absorbe energía; y valores negativos a las involucradas en procesos exotérmicos, o sea aquellos que ocurren con liberación de energía.

Cuanto mayor sea el valor absoluto de la energía de unión electrónica, mayor será la cantidad de energía liberada y por lo tanto mayor será la estabilidad del ion formado.

Como hay sólo un número pequeño de átomos que en fase gaseosa se unen a un electrón "extraño", aparecen muchas dificultades para la determinación de los valores de estas energías, a diferencia de las energías de ionización, que son relativamente más fáciles de medir. Por este motivo se conoce la energía de unión electrónica de solamente algunos elementos.

¿Cómo variarán los valores de energía de unión electrónica en un grupo, al aumentar el número atómico? El aumento del radio atómico traerá aparejada una menor atracción de la carga nuclear hacia el nuevo electrón, debería esperarse entonces menor estabilidad del ion formado y consecuentemente menor valor absoluto de la E.U.E. Los valores experimentales confirman esta suposición.

Energía de Unión Electrónica

Cl	– 349 kJ/mol
Br	– 325 kJ/mol
I	– 296 kJ/mol

¿Cómo variará la E.U.E. en un período? Podemos suponer que, debido al aumento de la carga nuclear al aumentar Z, se verá favorecido el ingreso de un electrón y por lo tanto se producirá un aumento de la afinidad electrónica (en valor absoluto) a lo largo del período. Esta suposición se ve sustentada por los datos experimentales (en kJ/mol).

Para comparar en un período consideremos los siguientes valores:

IA		VIA		VIIA	
Na	– 53	S	– 200	Cl	– 349
K	– 48	Se	– 195	Br	– 325
Rb	– 47	Te	– 190	I	– 296

Es interesante analizar los siguientes datos:

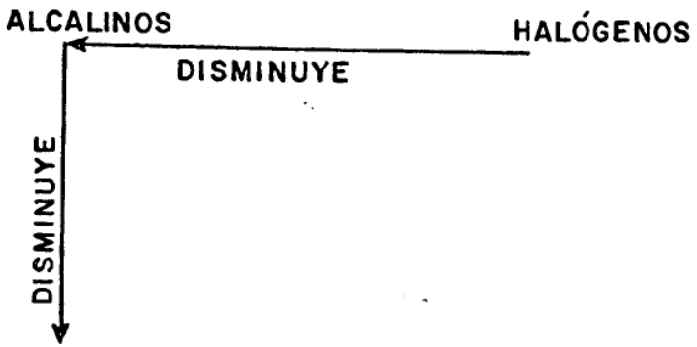
Proceso:

$O\,(g) + e^- \longrightarrow O^-\,(g)$ — 142 kJ/mol

$O^-\,(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}\,(g)$ 794 kJ/mol

Mientras que en la incorporación del primer electrón se libera energía, en la del segundo se absorbe energía, dada la dificultad de agregar más cargas negativas a un ion negativo.

Podemos representar la variación general de esta propiedad a lo largo de la tabla periódica (en valores absolutos) de la siguiente forma:



¿Qué similitud encuentra con la representación de la variación de la energía de ionización?

Los grupos IA y IIA presentan baja energía de ionización y baja afinidad electrónica, por lo tanto resulta más probable que los átomos de los elementos pertenecientes a dichos grupos pierdan un electrón y se conviertan en *cationes* (iones positivos). Por el contrario, los átomos de los elementos del grupo VIIA (alta energía de ionización y alta afinidad electrónica) tenderán a convertirse en *aniones* (iones negativos).

Radio iónico

Analicemos los valores experimentales de los radios de iones positivos y de un ion negativo del plomo, en comparación con el radio atómico.

Especie	Radio (A)
Pb^{4-}	2,15
Pb	1,54
Pb^{2+}	1,32
Pb^{4+}	0,84

¿Qué relación observamos?

En general, al extraer del átomo aislado uno o más electrones se producirá una disminución del radio, mientras que, al agregar uno o más electrones a un átomo aislado se producirán repulsiones de las nubes electrónicas con la consiguiente expansión y aumento de tamaño en relación a la especie neutra.

$$r_{\text{catiónico}} < r_{\text{atómico}} < r_{\text{aniónico}}$$

Vamos a analizar los iones que forman los átomos de Na, Mg y Al respectivamente. Para ello tendremos en cuenta su configuración electrónica.

	Z	C.E.
Na	11	[Ne] $3s^1$
Mg	12	[Ne] $3s^2$
Al	13	[Ne] $3s^2\ 3p^1$

Los iones formados son:

Na^+	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (el átomo ha perdido 1 electrón)
Mg^{2+}	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (el átomo ha perdido 2 electrones)
Al^{3+}	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ (el átomo ha perdido 3 electrones)

Estos iones Na^+, Mg^{2+} y Al^{3+} son un ejemplo de *iones isoelectróni-*

cos, es decir iones que tienen igual cantidad de electrones pero distinto número atómico.

¿Qué relación tendrán los radios iónicos de iones isoelectrónicos?

Los tres iones presentan diez electrones, pero mientras el Na^+ sólo tiene 11 protones en el núcleo, el Mg^{2+} tiene 12 protones y el Al^{3+} tiene 13 protones. Al ser mayor la carga nuclear del Al^{3+} que la del Mg^{2+}, el núcleo del primero atraerá los electrones con mayor intensidad que el núcleo del segundo. Lo mismo sucede entre Mg^{2+} y Na^+.

Entonces:

$$r_{Na+} > r_{Mg2+} > r_{Al3+}$$

Ejemplo 7:

¿Cuál de los siguientes iones tienen mayor radio, el $_{35}Br^-$ o el $_{37}Rb^+$?

La C.E. del $_{35}Br$ es [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ entonces
$_{35}Br^-$: [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ que es la C.E. del Kr
La C.E. del $_{37}Rb$ es [Kr] $5s^1$ entonces
$_{37}Rb^+$: [Kr]

por lo tanto los iones son isoelectrónicos, pero el Rb^+ tiene 37 protones mientras que el Br^- tiene 35 protones, entonces:

$$r_{\text{Iónico Br}^-} > r_{\text{iónico Rb}^+}$$

Guía de estudio

1. ¿Qué propiedad de los elementos se utilizó en un principio para clasificarlos?
2. ¿A qué se llama "Ley Periódica"?
3. ¿Por qué quedaron sitios vacíos en la Tabla Periódica de Mendeléev?
4. ¿Qué característica de los elementos se usa en la actualidad para ordenarlos?
5. ¿Qué es lo que caracteriza a los elementos de un mismo período?
6. ¿Qué es lo que caracteriza a los elementos de un mismo grupo?
7. ¿Cuántos períodos y grupos forman la tabla periódica?
8. ¿Cómo se clasifican los elementos de acuerdo a su configuración electrónica?
9. ¿Cómo se ubican los elementos en la tabla periódica conociendo su número atómico?
10. ¿En qué consisten las analogías verticales en la Tabla Periódica? Dar ejemplos.
11. ¿Cómo se ubican en la tabla periódica y cuáles son las características fundamentales de los elementos metálicos y no metálicos?
12. ¿Cómo se define radio atómico? ¿Cómo varía a lo largo de un grupo o período? Justificar.
13. ¿Cómo se define Energía de Ionización?
14. ¿Cómo se define Energía de Unión Electrónica?
15. ¿Cómo varía la energía de ionización a lo largo de la tabla periódica?
16. Indicar cómo varía la energía de unión electrónica en un grupo y en un período de la tabla periódica.
17. Los metales alcalinos y alcalino-térreos, ¿presentan valores altos o bajos de energía de primera ionización? Explicar.
18. Indicar por qué un halógeno posee una energía de unión electrónica alta en valores absolutos.
19. ¿Cómo se vinculan los radios de un átomo y de los iones positivos y negativos que de él se originan?
20. Explicar cómo varían los radios de los iones isoelectrónicos.

Ejercitación
(Resolver sin emplear la tabla periódica)

1. Ordenar los siguientes pares de elementos según sus masas atómicas relativas y sus números atómicos:

		Masa Atómica Relativa	Número Atómico
a)	Ar	39,94	18
	K	39,09	19
b)	Ni	58,70	28
	Co	58,93	27
c)	Te	127,6	52
	I	126,9	53

Discutir las diferencias encontradas en los dos ordenamientos.

2. Indicar cuál es la configuración electrónica externa que caracteriza a los distintos grupos principales de la tabla periódica.
3. a) ¿Cuáles son las particularidades que presentan las configuraciones electrónicas de los elementos de transición?
   b) Explicar cómo se dividen en grupos dichos elementos.
4. ¿Por qué no aparece una serie de transición interna con elementos que completen el subnivel 3f?
5. ¿En qué se diferencian las configuraciones electrónicas de los elementos actínidos de las de los lantánidos? Dar ejemplos de cada tipo.
6. Sobre un esquema de la tabla periódica completar la numeración tradicional y la recomendada por la IUPAC.
7. Para los elementos cuyos números atómicos figuran a continuación:

   21; 56; 87; 26; 61 y 12

   indicar: a) la configuración electrónica, teniendo en cuenta la del gas noble anterior.
   b) período y grupo al que pertenecen.
   c) si son representativos, de transición o de transición interna.

8. Indicar para los elementos de los siguientes números atómicos:

   49; 36; 20; 55; 45; 70 y 17

   cuáles son halógenos, gases nobles, alcalinos, alcalino-térreos, lantánidos, de transición o trielos.
9. Indicar cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas. Un átomo tiene 8 protones y 8 neutrones en su núcleo, en consecuencia corresponde a un elemento que:

   a) Es metálico.
   b) Es representativo.
   c) Pertenece al 2° período
   d) Pertenece al grupo VIA.

10. Dadas las siguientes configuraciones electrónicas, indicar a qué grupo y período pertenecen los elementos y decir si son representativos, de transición o de transición interna.

    a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^8$
    b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
    c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
    d) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$

11. Dada la siguiente configuración electrónica:

    $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^3$

    indicar a qué período pertenece el elemento y si es representativo, de transición o transición interna.
12. Señalar si son correctas o no las siguientes afirmaciones (justificar):

    a) el elemento de Z = 33 tiene mayor radio atómico que el de Z = 51.
    b) el elemento de Z = 51 tiene menor radio atómico que el de Z = 38.
    c) el elemento de Z = 86 tiene mayor radio atómico que el de Z = 85.

13. Señalar si son correctas o no las siguientes afirmaciones, justificando sus respuestas:

    a) el ión O^{2-} tiene menor radio que el átomo O.
    b) el ion Tl^{3+} tiene menor radio que el Tl^{+}.
    c) el ion $_{55}Cs^{+}$ tiene igual radio que el $_{53}I^{-}$.
    d) el ion $_{20}Ca^{2+}$ tiene mayor radio que el $_{16}S^{2-}$.

14. En términos de energía de ionización, ¿qué elemento de un determinado período presenta el máximo valor? ¿Por qué? ¿Y el mínimo? Justificar.
15. De la siguiente tríada de elementos, ¿cuál se espera que presente el máximo valor de energía de ionización? Justificar.

    Z = 32; 33; 34

16. De los elementos cuyos valores de Z son 55, 84 y 85, ¿cuál presentará el máximo valor absoluto de energía de unión electrónica? Justifica.
17. Deducir cuál de los siguientes valores: 13,6 eV/at; 54,4 eV/at; 24,53

eV/at corresponde a la energía de ionización del hidrógeno y cuáles a la energía de ionización de helio y a la de segunda ionización del helio. Justificar.

18. De acuerdo a las tendencias observadas en los radios atómicos, energías de ionización y energía de unión electrónica a lo largo de la tabla periódica, señalar las diferencias fundamentales que presentan en esas propiedades los metales y no metales de los grupos de elementos representativos.
19. ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas?

    P^{3+}, S^{2-}, Cl^{-}, Ar, K^{+}, Ca^{2+}.

    Datos: $_{15}P$, $_{16}S$, $_{17}Cl$, $_{18}Ar$, $_{19}K$, $_{20}Ca$.

20. Se tiene un elemento X cuyo catión monopositivo tiene la siguiente configuración electrónica externa: $4s^2\ 4p^6$. Si el número másico del isótopo más estable de dicho elemento es 87, ¿cuántos neutrones tiene el núcleo de ese isótopo del átomo de X?
21. Para cada uno de los siguientes pares, elegir la especie con valor mayor de energía de ionización. Justificar.
    a) $_3Li$ – $_4Be$.
    b) $_4Be$ – $_5B$
    c) $_6C$ – $_7N$
    d) $_{10}Ne$ – $_{11}Na$.
22. Para cada uno de los siguientes pares de elementos, informar cuál de las dos especies tiene (en valor absoluto) un valor más alto de Energía de Unión Electrónica. Justificar.
    a) $_{16}S$ – $_{17}Cl$
    b) $_{15}P$ – $_{33}As$

CAPITULO 5

UNIONES QUIMICAS

Introducción

En los dos capítulos anteriores hemos analizado la estructura de los átomos. ¿Cómo se presentan los átomos en el mundo que nos rodea? Ya sabemos que habitualmente se encuentran unidos, formando infinidad de sustancias que pueden presentarse al estado sólido, líquido o gaseoso. Ejemplo: agua vapor en el aire, agua líquida en el mar, agua sólida en los glaciares.

Sabemos que la molécula de agua está formada por un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno y que es estable en un amplio ámbito de temperaturas. Para separar los átomos que componen la molécula de agua se deberían superar los 900°C.

Podemos encontrar muchos otros ejemplos que destacan el hecho experimental del que partimos: existen incontables especies poliatómicas sean sustancias simples o compuestas, es decir agregados de átomos unidos entre sí de alguna manera. Estos agregados atómicos son estables y tienen propiedades determinadas. El oxígeno se encuentra unido consigo mismo formando la sustancia oxígeno, con el hidrógeno formando agua, con metales formando óxidos, con metales y no metales formando sales, etc.; el cloro está presente en muchas combinaciones, como por ejemplo el cloruro de sodio, etc.

Decimos que existe "unión química" entre los átomos que forman estas especies, y definimos *unión química* como una fuerza que actúa entre dos átomos o grupos de átomos, con intensidad suficiente como para mantenerlos juntos en una especie diferente, que tiene propiedades mensurables. Al tratar de comprender esta expresión, podemos plantearnos varias preguntas: ¿por qué se unen los átomos? ¿cuál es la fuerza que mantiene unidos, por ejemplo, al átomo de hidrógeno con el de oxígeno? ¿hay un único tipo de fuerza? ¿por qué existen moléculas con formas diferentes? y finalmente, ¿por qué, a la misma temperatura, algunas sustancias son sólidas, mientras otras son líquidas o gaseosas?

En el presente capítulo trataremos de presentar aproximaciones a las respuestas a estas preguntas. Analizaremos la naturaleza de la unión

química y su relación con la configuración electrónica externa de los átomos. Son precisamente los electrones de los niveles externos los que dan las características químicas e intervienen en forma directa en la formación de los enlaces químicos. Actualmente aceptamos que la atracción entre electrones y núcleos atómicos, así como las diferentes formas en que los electrones se distribuyen entre y alrededor de los núcleos, pueden explicar todos los tipos de unión química.

Respecto a la pregunta: ¿por qué se unen los átomos? Una respuesta muy general es la siguiente: lo hacen porque siguen la tendencia a llegar al estado de energía mínima (más estable). En otras palabras, cuando dos átomos se unen para formar un enlace estable, se libera una cierta cantidad de energía (*energía de enlace*).

Esto significa que se obtiene un sistema energéticamente favorable, con menor energía que la correspondiente a los átomos separados. Esta misma cantidad de energía deberá ser suministrada al sistema si queremos separarlo en sus constituyentes, es decir, si queremos romper la unión química.

Por lo tanto, la teoría que se elabore sobre la unión química deberá explicar por qué, al producirse ésta, se libera energía, es decir, por qué la energía del sistema disminuye. Además, si la teoría es correcta, deberá ser capaz de predecir el valor de la energía de unión hallada experimentalmente.

Antes de entrar en detalle al tema, queremos destacar que, debido a las dificultades matemáticas inherentes a la resolución de las ecuaciones surgidas de la teoría, en este texto solamente podremos dar respuestas cualitativas a las preguntas planteadas más arriba.

¿Qué respuestas se fueron dando a estas preguntas?

En 1812 Berzelius propuso la hipótesis que todas las combinaciones químicas se producían por fuerzas eléctricas. Si bien finalmente Berzelius tuvo razón, sus ideas fueron muy discutidas, pues en esa época era difícil comprender la existencia de entidades como N_2, H_2, etc. en un esquema electrostatico.

En el siglo pasado, los modelos moleculares se hicieron sobre la base de uniones entre átomos y se constituyó la llamada Teoría clásica de la valencia, que, pese a su sencillez, fue muy fructífera para el desarrollo de la Quimíca. Esta teoría no pretendió interpretar el mecanismo de unión entre átomos.

Hacia fines del siglo pasado podían diferenciarse dos tipos de sustancias: aquellas, como el cloruro de sodio, cuya existencia podía explicarse por la presencia de cargas positivas y negativas que mantenían los átomos unidos, y otras, como el metano (CH_4), cuyas uniones no podían explicarse con los conocimientos que se tenían en esa época.

Luego que Mendeléev (1869) presentara su tabla periódica, fue Abegg (1904) quien destacó la regla del 8: para muchos elementos de la Tabla Periódica podían asignarse valencias positivas y negativas máximas cuya suma, prescindiendo del signo, daba 8. Como ejemplo podemos mencionar el cloro (-1 y $+7$) y el nitrógeno (-3 y $+5$).

Como vimos, en 1913 Moseley estableció el concepto de número atómico. Al ser ordenados los elementos de acuerdo a su número atómico creciente, resaltó inmediatamente la estabilidad de los elementos cuyos átomos tenían 8 electrones externos: los gases nobles o inertes, llamados así por su reactividad química, considerada nula en esa época.

Kossel (1916) explicó la formación de iones estables por una tendencia que tienen los átomos a ganar o perder electrones para llegar a tener la configuración electrónica de los átomos de un gas noble.

Fue G.N. Lewis (1916) quien propuso que las uniones en los compuestos no iónicos se producían porque los electrones de 2 átomos diferentes se compartían de a pares, entre ambos átomos, de tal manera que, en la medida de lo posible, se formasen octetos estables. Tomando como ejemplo el CH_4, si al átomo de carbono que tiene 4 electrones en su último nivel se le suman los 4 electrones de los 4 átomos de hidrógeno, el resultado da 8, número de electrones externos de los átomos de un gas noble.

Como ya vimos, los gases nobles son sustancias extraordinariamente poco reactivas. Todos ellos son monoatómicos, lo que significa que ni siquiera tienen tendencia a combinarse consigo mismo. Recién después del año 1962 pudieron ser preparados compuestos bien definidos de xenón y kripton (XeF_4, XeO_3, KrF_2) en condiciones muy especiales. Su escasa reactividad induce a pensar que sus configuraciones electrónicas son más estables que las de otros elementos.

En efecto, como ya mencionamos, en nuestro planeta la mayoría de los átomos de los elementos se encuentran enlazados con otros átomos iguales o distintos.

La propuesta de Lewis fue una importante aproximación. Hoy sabemos que los átomos al combinarse tienden a adquirir una configuración electrónica que les dé la mayor estabilidad posible: la del gas noble más cercano en número atómico.

Como los gases nobles (excepto el helio) presentan una configuración electrónica externa del tipo $ns^2\ np^6$, se dice que los átomos de los elementos tienden a completar su octeto (ocho electrones en su último nivel). Esto es bastante riguroso para los elementos representativos, no así para los demás. Los electrones correspondientes a la C.E.E. de un elemento tienen incidencia directa en la capacidad de combinación de ese elemento.

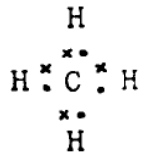
Lewis desarrolló una manera práctica para representar las uniones químicas. Esta consiste en escribir el símbolo del elemento rodeado por los electrones químicamente importantes, es decir los más externos, llamados los electrones de valencia. Los electrones se representan por puntos, rayas, cruces, etc.

Observamos en la Tabla 5.I que para un elemento representativo, en general el número de electrones de valencia es igual al número del grupo al que pertenece.

Tabla 5.I

Grupo	Representación de Lewis	Ejemplos
I A	• X	H, Li, Na
II A	• X •	Be, Mg
III A	• X •	B, Al
IV A	• X •	C, Si
V A	• X •	N, P
VI A	• X •	O, S
VII A	• X :	F, Cl

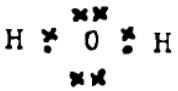
Retomando el ejemplo del metano, podemos representar su estructura de Lewis (fórmula electrónica) de la siguiente manera:



donde las x representan los electrones del átomo de carbono y los puntos representan los electrones de cada uno de los átomos de hidrógeno.

Cabe aclarar que la representación dada no pretende indicar la distribución geométrica real de los átomos sino tan sólo cómo están unidos.

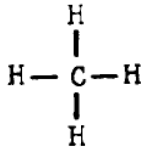
Para el agua la estructura de Lewis es:

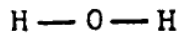


donde x representa a cada electrón del oxígeno y el punto representa el electrón del hidrógeno.

El hecho de que los electrones externos de un elemento se representen con una cruz y los del otro elemento con un punto no significa que los electrones sean distinguibles. Los electrones son idénticos e indistinguibles, la diferente representación se usa únicamente para una mayor comprensión de la estructura de Lewis.

Cada par electrónico compartido representa una unión química, que también podemos representar por una línea (fórmula desarrollada o estructural).





5.1 *Criterio para la clasificación de las uniones químicas*

Si aceptamos que las uniones químicas se producen por transferencia o compartimiento de electrones, nos podemos preguntar si existe alguna propiedad que nos permita predecir cuándo se produce cada una de las situaciones mencionadas. ¿Nos ayudarán los valores de Energía de Ionización y Energía de Unión Electrónica? Estos datos nos dan información acerca de la mayor o menor facilidad con que un átomo aislado cede o atrae electrones. Pero éste no es nuestro caso, ya que estamos considerando átomos unidos entre sí, formando sustancias.

La información que buscamos nos la da otra propiedad periódica, que es la electronegatividad.

Denominamos *electronegatividad* a la capacidad relativa que tiene un átomo para atraer los electrones de una unión química.

Esta propiedad es inherente a los átomos participantes de una unión, y por ello no tiene un valor absoluto sino relativo (se expresa simplemente por un número). Contrariamente, la energía de ionización y la energía de unión electrónica son propiedades que se refieren a átomos aislados y su valor indica la energía asociada a determinados procesos (ver capítulo 4).

Se realizaron varios intentos para obtener una escala de electronegatividades, siendo la más conocida la propuesta por Pauling en 1930, en la

que se adjudica un valor arbitrario 4 al elemento más electronegativo (flúor) y los demás valores se ajustan respecto de él.

En la Tabla 5.II se muestran valores de electronegatividad para una serie de elementos.

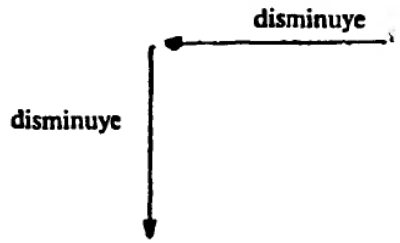
Tabla 5.II

H:2,1

Li: 1,0	Be: 1,5	B: 2,0			C: 2,5	N: 3,0	O: 3,5	F: 4,0
Na: 0,9	Mg: 1,2	Al: 1,5			Si: 1,8	P: 2,1	S: 2,5	Cl: 3,0
K: 0,8	Ca: 1,0	Sc: 1,3	Zn: 1,6	Ga: 1,6	Ge: 1,8	As: 2,0	Se: 2,4	Br: 2,8
Rb: 0,8	Sr: 1,0	Y: 1,2	Cd: 1,7	In: 1,7	Sn: 1,8	Sb: 1,9	Te: 2,1	I: 2,5
Cs: 0,7	Ba: 0,9		Hg: 1,9	Tl: 1,8	Pb: 1,8	Bi: 1,9	Po: 2,0	At: 2,2

Resumida de Química General, Linus Pauling, Ed. Aguilar, Madrid, 1977, Pág. 170.

En la tabla observamos que los elementos están dispuestos de una manera muy parecida a la de la tabla periódica, salvo los elementos B y Al que aparecen encolumnados junto con los elementos del grupo III B. Esta es la forma en que Pauling logra mostrar una mayor regularidad en la variación del valor de electronegatividad en función de Z. Para cada período, el valor de electronegatividad aumenta a medida que aumenta Z. Para cada grupo, el valor de electronegatividad disminuye a medida que aumenta Z.



Resulta útil comparar esta variación con la de energía de ionización y la de energía de unión electrónica.

Los valores numéricos de las electronegatividades no son importantes en sí mismos, lo que es importante para caracterizar una unión es la diferencia de electronegatividades.

Teniendo en cuenta el concepto de electronegatividad, podemos entender la existencia de diferentes tipos de uniones químicas, de acuerdo a la fuerza con que los átomos atraen los electrones del enlace.
Se pueden plantear tres posibilidades:

1. Que los valores de electronegatividad de los átomos que intervienen en la unión sean marcadamente diferentes.
2. Que ambos átomos posean electronegatividad baja y similar.
3. Que ambos átomos posean electronegatividad alta y similar.

Estas alternativas dan origen a los distintos tipos de uniones químicas que se conocen. La diferencia entre las electronegatividades de los átomos que forman un enlace es decisiva para su caracterización.

Como podemos observar en la Tabla 5.II los elementos con una electronegatividad de 2,5 o mayor son los no metales, mientras que los elementos cuya electronegatividad es 1,3 o menor son los metales alcalinos y alcalinotérreos. Entre ambos extremos se encuentran los metales de transición con valores intermedios.

5.2 *Enlace iónico*

El enlace iónico ocurre entre átomos de elementos cuya diferencia de electronegatividades es notable, y su característica esencial es que hay una transferencia completa de electrones desde un átomo a otro con formación de cationes y aniones. Experimentalmente se ha determinado que con una diferencia de electronegatividades aproximadamente igual a 2, la unión tiene 50 % de carácter iónico. (El concepto de porcentaje de carácter iónico de una unión química será ampliado más adelante, en este mismo capítulo).

Por consiguiente consideramos que, cuando la diferencia de electronegatividades es igual o mayor que 2, la unión entre los átomos es predominantemente iónica. Por ejemplo, considerando el fluoruro de litio, si escribimos las configuraciones electrónicas del Li y del F, observamos que al átomo de litio le "sobra" un electrón para tener la configuración de los átomos del gas noble más cercano (He) y al átomo del flúor le "falta" un electrón para adquirir la configuración electrónica de los átomos del gas noble de número atómico más cercano (Ne).

$$_3Li\ (CE):\ ls^2\,2s^1) \rightarrow {}_3Li^+\ (CE:\ ls^2) + e^-;\ {}_2He\ (CE:\ ls^2)$$

$$_9F\ (CE:\ ls^2\,2s^2\,2p^5 + e^- \rightarrow {}_9F^-\ (CE:\ ls^2\,2s^2\,2p^6);\ {}_{10}NeCE\ ls^2\,2s^2\,2p^6)$$

Teniendo en cuenta las electronegatividades respectivas, ¿cuál de los dos átomos atrae con mayor fuerza a los electrones? ¿Qué podemos afirmar sobre las energías de ionización y las energías de unión electrónica de los dos elementos? Debido a su mayor electronegatividad, el flúor tenderá a atraer los electrones de la unión hacia su núcleo. Esto producirá la transferencia del electrón del litio (que tiene baja energía de ionización) hacia el flúor (que tiene alta energía de unión electrónica o afinidad electrónica). El resultado es la formación de una partícula con carga positiva, el catión litio y una partícula con carga negativa, el anión fluoruro. Ambos iones tienen la configuración electrónica de los átomos de un gas noble, lo cual les confiere una gran estabilidad.

La existencia de iones con carga positiva y negativa hace fácil la comprensión de este tipo de unión, que llamamos iónica (o electrovalente). Esta unión se produce debido a una fuerza de tipo electrostático y los iones se atraen mutuamente con una fuerza cuya intensidad es inversamente

proporcional al cuadrado de la distancia que los separa (ley de Coulomb). Sin embargo, habrá atracción hasta cierto límite de acercamiento, ya que a distancias menores también habrá fuerzas de repulsión entre las nubes electrónicas exteriores de los iones. Las fuerzas de atracción se extienden en todas las direcciones del espacio y, debido a ello, el ion Li^+ se rodea de cierto número de iones F^- y recíprocamente.

Este hecho determina que el fluoruro de litio no exista en forma molecular (es decir, que la fórmula LiF no representa una molécula de la sustancia, sino que se trata de su fórmula mínima). El fluoruro de litio constituye una red tridimensional, en la cual cada Li^+ está rodeado de $6F^-$ y al mismo tiempo cada F^- está rodeado de 6 Li^+. Este es un ordenamiento regular, formado por repetición de una estructura de geometría cúbica, llamada celda unitaria.

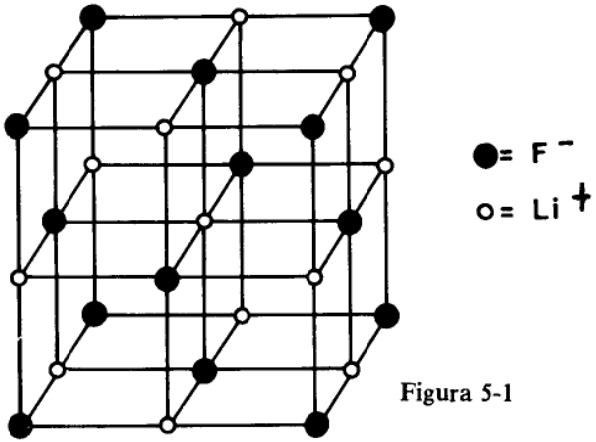


Figura 5-1

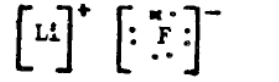
El dibujo nos muestra un esquema de una estructura cristalina donde podemos observar que cada Li^+ está rodeado por 6 F^- y cada F^- está rodeado por 6 Li^+.

Existen otros ordenamientos posibles para iones en una red, que dan origen a otras estructuras cristalinas, caracterizadas por determinadas formas geométricas como, por ejemplo, octaédrica, etc. No nos extenderemos en este tema.

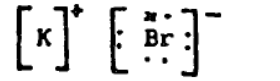
¿Cómo podemos simbolizar en forma resumida la información existente sobre la unión química que acabamos de ver?

Según la notación de Lewis, la unión iónica entre el Li y el F o entre el K y el Br quedará representada de la siguiente manera:

fluoruro de litio

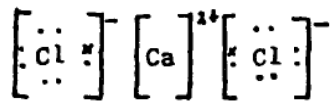


bromuro de potasio

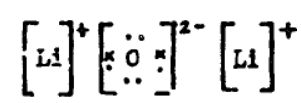


Otros ejemplos:

cloruro de calcio



óxido de litio



Podemos ver que de esta forma aparece claramente indicada la transferencia electrónica de un átomo al otro.

Es evidente que la fórmula, en el caso de compuestos iónicos, no representa la composición de las moléculas, puesto que éstas no existen. La fórmula de un compuesto iónico indica la relación en que se encuentran los diferentes iones en dichos compuestos.

Resumiendo, en los compuestos iónicos las intensas fuerzas coulómbicas son las directas responsables de la estabilidad lograda por el sistema. En el estado sólido, los iones positivos y negativos interactúan electrostáticamente y será necesario entregar bastante energía al sistema para separar esos iones y fundir el sólido. Esta es una de las principales causas del alto punto de fusión de estos compuestos. En el sólido fundido, dichos iones adquieren movilidad y pueden conducir la corriente eléctrica; explicamos así una de las propiedades más características de las sustancias iónicas.

Ejemplo 1:

Observando en la tabla de electronegatividades (5.II) los valores correspondientes a los elementos que forman los siguientes compuestos: NaCl, Na_2O, CO_2, NH_3, Ba Cl_2, Ca_3N_2, N_2O_5, AlF_3, HCl

a) Clasificar en predominantemente iónicas o no, las uniones en cada uno de los compuestos.
b) Para los compuestos de carácter iónico, comparar la configuración electrónica de cada uno de los iones, con la de los átomos de los cuales provienen.
c) Para cada compuesto iónico, escribir la estructura de Lewis.

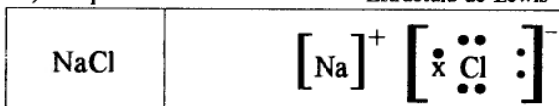
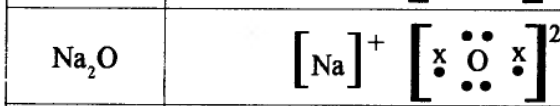
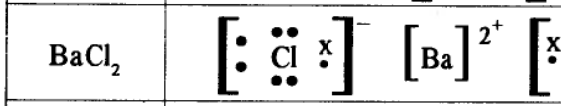
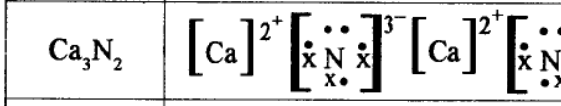
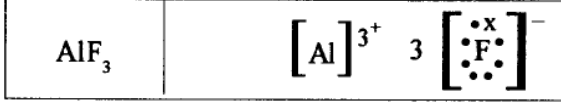
Resolución:

a) Compuesto	Diferencia de electronegatividades	Tipo de enlace
NaCl	3,0 − 0,9 = 2,1 > 2	iónico
Na_2O	3,5 − 0,9 = 2,4 > 2	iónico
CO_2	3,5 − 2,5 = 1 < 2	no iónico
NH_3	3,0 − 2,1 = 0,9 < 2	no iónico
$BaCl_2$	3,0 − 0,9 = 2,1 > 2	iónico
Ca_3N_2	3,0 − 1,0 = 2 = 2	iónico
N_2O_5	3,5 − 3,0 = 0,5 < 2	no iónico
AlF_3	4,0 − 1,5 = 2,5 > 2	iónico
HCl	3,0 − 2,1 = 0,9 < 2	no iónico

b) Compuesto Atomos Iones

NaCl	$_{11}Na : [Ne]\,3s^1$ $_{17}Cl : [Ne]\,3s^2 3p^5$	$_{11}Na^+ : [Ne]$ $_{17}Cl^- : [Ar]$
Na_2O	$_{11}Na : [Ne]\,3s^1$ $_{8}O : [He]\,2s^2 2p^4$	$_{11}Na^+ : [Ne]$ $_{8}O^{2-} : [Ne]$
$BaCl_2$	$_{56}Ba : [Xe]\,6s^2$ $_{17}Cl : [Ne]\,3s^2 3p^5$	$_{56}Ba^{2+} : [Xe]$ $_{17}Cl^- : [Ar]$
Ca_3N_2	$_{20}Ca : [Ar]\,4s^2$ $_{7}N : [He]\,2s^2 2p^3$	$_{20}Ca^{2+} : [Ar]$ $_{7}N^{3-} : [Ne]$
AlF_3	$_{13}Al : [Ne]\,3s^2 3p^1$ $_{9}F : [He]\,2s^2 2p^5$	$_{13}Al^{3+} : [Ne]$ $_{9}F^- : [Ne]$

c) Compuesto Estructura de Lewis

NaCl	
Na_2O	
$BaCl_2$	
Ca_3N_2	
AlF_3	

Nota: El hecho de escribir la estructura de Lewis en un renglón NO significa que la distribución de los iones, en el sólido, sea lineal. Con las estructuras de Lewis sólo pretendemos indicar los iones que constituyen a la sustancia y su relación estequiométrica.

5.3. Unión metálica

Veamos qué sucede en el caso de que se unan átomos que tienen electronegatividades bajas y cercanas. Ninguno de los átomos atraerá con gran fuerza los electrones de la unión. Esto hará que los electrones externos se hallen en un estado relativamente libre y quede una red cristalina de cationes, cuya estabilidad se concreta por la presencia de electrones entre ellos. Sin embargo, estos electrones no pertenecen a ningún átomo en particular, sino al cristal como un todo. Este tipo de unión es la llamada unión metálica, y tiene como ejemplo principal a los metales en su estado elemental.

Las propiedades de los metales de conducir eficientemente la corriente eléctrica y el calor demuestran la libertad de los electrones externos para moverse por la red cristalina tridimensional. Los metales tienen, en general, puntos de fusión y densidades elevadas, lo que indica que ese "mar de electrones" debe unir fuertemente a los iones positivos.

Podemos explicar la ductilidad y la maleabilidad metálica de la siguiente manera: los iones, que tienen todos igual carga, se pueden deslizar fácilmente unos sobre otros en varias direcciones. El brillo se encuentra también asociado a la movilidad de los electrones. Cuando los metales se calientan a ebullición, sus vapores no tienen brillo metálico, ni conducen

la corriente eléctrica. Son monoatómicos en general y está ausente el enlace metálico.

5.4 *Enlace covalente*

Los modelos utilizados para explicar la unión iónica y la unión metálica no permiten explicar las uniones fuertes que existen en moléculas tales como H_2, N_2, CO_2 y en general, entre átomos con electronegatividad alta y semejante. En las sustancias simples, obviamente, ambos átomos tienen la misma energía de ionización y la misma energía de unión electrónica, por lo tanto, no parece haber ninguna razón para esperar una transferencia de electrones de un átomo a otro. Esto se comprueba experimentalmente, ya que todas las evidencias indican que los electrones están distribuidos simétricamente entre los dos núcleos.

Ya mencionamos al comienzo de este capítulo las ideas de Lewis, quien propuso denominar unión covalente a la que se produce por compartimiento de pares electrónicos.

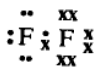
Es importante puntualizar que, al dar esta idea del par electrónico compartido y la tendencia de los átomos a adquirir configuración electrónica de gas noble cuando se unen, lo que se hace, en realidad, es solamente enunciar los hechos observados, pero no se está dando una explicación de ellos.

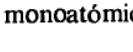
Antes de presentar un modelo que los explique, debemos mencionar que, utilizando exclusivamente el punto de vista de las estructuras de Lewis, podemos diferenciar dos formas de compartir electrones:

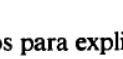
a) enlace covalente común
b) enlace covalente dativo o coordinado

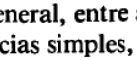
a) *Enlace covalente común:* llamamos así a la unión química establecida entre 2 átomos en la cual el par electrónico compartido está formado por un electrón proveniente de cada uno de los dos átomos entre los que se produce la unión. Esta unión se puede establecer entre átomos de un mismo elemento (unión homonuclear) o entre átomos de elementos diferentes (unión heteronuclear). Por otra parte, dos átomos pueden compartir uno o más pares de electrones, dando lugar a uniones covalentes simples, dobles o triples.

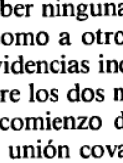
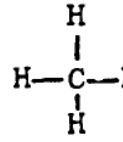
Ejemplos:

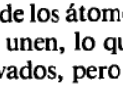
F_2  homonuclear F—F

N_2  homonuclear N≡N triple

HBr  heteronuclear H—Br simple

CO_2  heteronuclear O=C=O doble

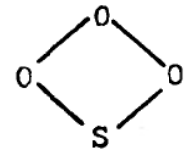
CH_4  heteronuclear  simple

C_2H_4  heteronuclear (C-H) simple
homonuclear (C=C) doble

En todos estos ejemplos, cada uno de los átomos que participan en el enlace contribuye con un electrón a la formación de cada par electrónico compartido.

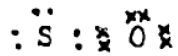
b) Llamamos *enlace covalente dativo* o coordinado a la unión química que se establece entre dos átomos de dos elementos, en la que el par electrónico compartido es aportado por uno de los dos átomos.

Analicemos el caso de la molécula SO_3. Sabiendo que el oxígeno y el azufre (ambos con 6 electrones en su C.E.E.) pueden formar dos enlaces covalentes comunes cada uno, podríamos predecir, en función de lo anteriormente visto, la siguiente estructura:

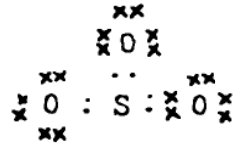


Sin embargo, sobre la base de datos experimentales, se sabe que cada uno de los átomos de oxígeno está unido al de azufre, por lo tanto esta estructura es incorrecta.

Podríamos pensar, entonces, que entre el átomo de azufre y uno de los átomos de oxígeno hay una unión covalente doble y de esta forma ambos átomos completan una configuración electrónica de gas noble.

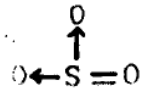


De acuerdo con la regla del octeto ya no podrían formarse más enlaces S-O en los cuales se comparten electrones, pero esto estaría en contradicción con los datos experimentales, ya que se conocen perfectamente los compuestos SO_2 y SO_3. Debemos buscar entonces otra posibilidad de interacción que no hayamos considerado hasta ahora, para poder explicar la estructura del SO_3. La respuesta es que el átomo de azufre forma con los átomos de oxígeno restantes enlaces de tipo covalente dativo. El átomo de azufre, que al unirse por covalencia doble con un átomo de oxígeno ya alcanzó el octeto, posee dos pares de electrones que puede aportar para formar enlaces covalentes dativos. Si esto ocurre el átomo de azufre mantiene su octeto.



Como vemos, el átomo de azufre sigue teniendo, en el compuesto, configuración electrónica de gas noble, pero ahora cada átomo de oxígeno también la tiene.

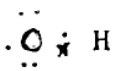
Estructuralmente no hay manera de distinguir un enlace covalente coordinado de cualquier otro enlace covalente simple. Se trata de un par electrónico compartido, independientemente de cómo se ha formado. El enlace covalente dativo se representa por medio de una flecha desde el dador al aceptor.



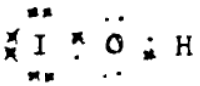
Vemos que el átomo de azufre no sólo puede formar dos enlaces covalentes sino que también puede formar otros dos enlaces covalentes dativos. De esta manera, en el SO_3, el átomo de azufre hace participar en enlaces los seis electrones presentes en su último nivel de energía.

Analicemos otro ejemplo; representemos por estructura de Lewis los enlaces químicos presentes en el compuesto HIO_3.

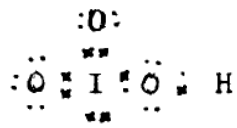
En este tipo de compuestos, formados por un no metal, oxígeno e hidrógeno, este último va unido en forma covalente al oxígeno y casi nunca unido directamente al no metal.
Representemos primero la unión O-H:

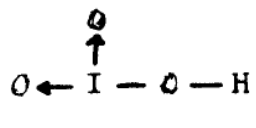


El átomo de hidrógeno ya completó su configuración electrónica de gas noble, no ocurre lo mismo con el de oxígeno. Este átomo se une al de iodo, quedando la siguiente estructura:



Ahora cada átomo representado completó su configuración de gas noble, pero todavía faltan incorporar dos átomos de oxígeno. Estas uniones serán covalentes dativas:

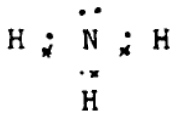




Podemos ver a través de estos ejemplos que se produce una unión covalente dativa al unirse dos átomos de electronegatividades altas, cuando uno de ellos ya completó su octeto y todavía tiene uno o más pares de electrones para establecer uniones y el otro debe aún completar el suyo.

Veamos ahora el caso de iones poliatómicos, por ejemplo NH_4^+ y $SO_4^=$. Procederemos de la misma forma que en los casos anteriores.

En el caso del NH_4^+, el átomo de nitrógeno puede formar 3 enlaces covalentes comunes y cada átomo de hidrógeno puede formar 1. Por lo tanto, 3 átomos de hidrógeno pueden unirse a 1 átomo de nitrógeno por uniones convalentes simples, es decir:



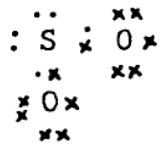
Si a esta molécula ya formada se asocia un catión hidrógeno, éste deberá estar unido al átomo de nitrógeno por unión covalente dativa, pues el

nitrógeno ya completó su configuración electrónica de gas noble. La nueva estructura tendrá, entonces, una carga positiva:

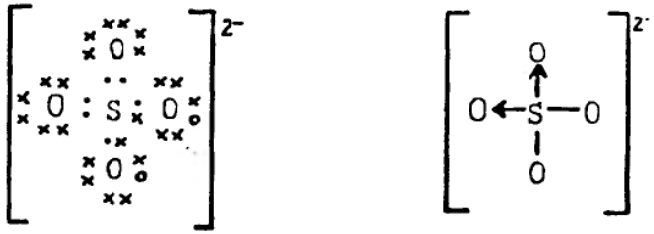
Debemos encerrar la estrucura entre corchetes e indicar la carga correspondiente al ion, para diferenciarla de la de una molécula.

El caso del $SO_4^=$ es similar. Vimos anteriormente que el átomo de azufre puede formar dos enlaces covalentes comunes con los que logra el octeto, pero que en total puede formar hasta cuatro enlaces (dos dativos).

Si se unen 2 átomos de oxígeno al átomo de azufre resulta:

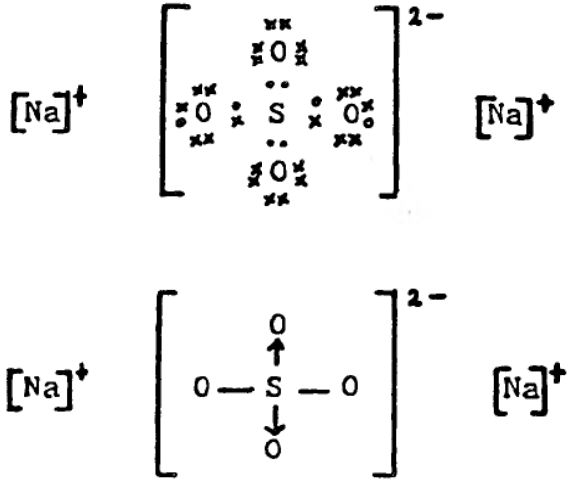


Como podemos apreciar en el diagrama, el átomo de azufre quedó con configuración electrónica de gas noble, pero a cada átomo de oxígeno le falta un electrón para completar su respectiva configuración de gas noble. Esos electrones que tendríamos que agregar, uno a cada átomo de oxígeno, son los que en definitiva van a proveer la carga total del ion; los otros átomos de oxígeno se unen al de azufre por uniones covalentes dativas, es decir que la estructura de Lewis correspondiente al anión $SO_4^=$ es la siguiente:



Podemos justificar la presencia de los electrones que mencionamos en el ejemplo anterior de la siguiente manera: un anión no puede existir como tal si no está acompañado por el o los cationes correspondientes, ya que todo compuesto es eléctricamente neutro. Si consideramos la sustancia Na_2SO_4 y el hecho de que la unión Na-O es iónica (ver tabla de electronegatividades), podemos visualizar fácilmente el origen de dichos electrones:

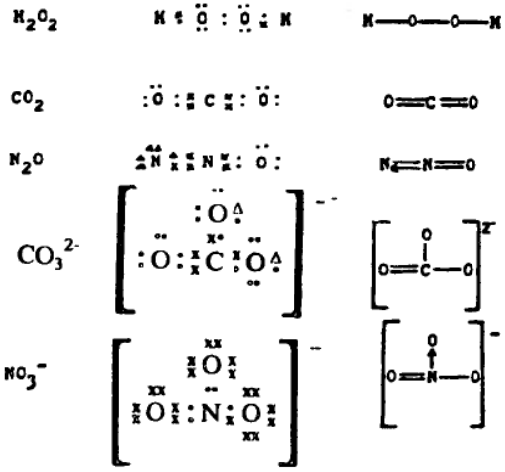
en cada una de las dos uniones, cada átomo de sodio transfirió su electrón externo a un átomo de oxígeno. La estructura de Lewis para el compuesto es:



Ejemplo 2:

Para las siguientes especies químicas: H_2O_2, CO_2, N_2O, $CO_3^=$, NO_3^-

a) Escribir las estructuras de Lewis
b) Indicar si los enlaces covalentes son comunes o dativos



Teoría de la repulsión de los pares electrónicos de valencia. TRePEV.

Una estructura de Lewis solo permite describir las uniones químicas entre átomos en una representación bidimensional, pero nada indica acerca de la estructura tridimensional. Ahora bien, las moléculas de las diferentes sustancias tienen diversas formas. Esta diversidad de formas moleculares se debe a que los átomos unidos entre sí adoptan muy variadas distribuciones geométricas en el espacio, pudiendo incluso dicha diversidad aparecer en moléculas químicamente muy parecidas. Un ejemplo interesante dentro de la química orgánica y que nos atañe como seres humanos es que podemos digerir y alimentarnos con almidón, pero no podemos digerir la celulosa. El almidón (trigo, maíz) y la celulosa (madera) difieren esencialmente en la diferente distribución espacial de sus átomos, y por ende en su forma.

El conocer la forma de las moléculas permite no sólo justificar, sino también predecir algunas de las propiedades de las sustancias, por ejemplo, solubilidad en determinados solventes, punto de ebullición, acción bioquímica, etc.

Existen métodos experimentales que permiten determinar los ángulos y las longitudes de enlace en una molécula. No discutiremos aquí estas técnicas, que nos dan información acerca de la geometría molecular, sino que estudiaremos una de las teorías que existen para explicar dichas geometrías. Recordemos que la teoría propuesta debe ser congruente con los hechos experimentales.

Comencemos analizando moléculas diatómicas, tales como Cl_2 o HF. En estos casos, la única posibilidad es la de una estructura lineal, ya que los centros de los dos átomos definen una recta.

A ——— B

En las moléculas con más de dos átomos, la situación ya no es tan clara, pues debemos conocer el ángulo que forman los átomos unidos.

Consideremos, por ejemplo, una molécula del tipo AB_2. En este caso hay dos posibilidades geométricas:

B —— A —— B
ángulo de enlace = 180°
ejemplo: CO_2

B — A ⟍ B
ángulo de enlace < 180°
ejemplo: SO_2

Para explicar los datos experimentales acerca de la geometría molecular, Sidwick y Powell (en 1940) tuvieron en cuenta las interacciones electrostáticas entre los pares de electrones exteriores (o de valencia). Posteriormente, Gillespie retomó y amplió la llamada *teoría de la repulsión de los pares electrónicos de valencia. TRePEV.*

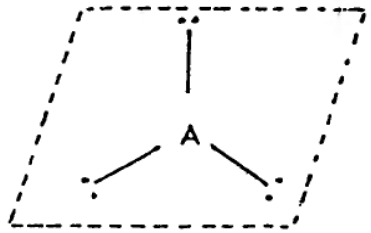
Para trabajar con esta teoría no es necesario conocer el tratamiento mecanocuántico de los átomos.

Veremos que, si podemos dibujar la estructura de Lewis de una molécula, podríamos predecir su forma.

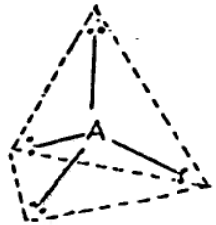
De acuerdo con las ideas fundamentales de esta teoría, la distribución de los enlaces alrededor de un centro atómico depende del número de pares electrónicos que rodean a este átomo, ya que determinan regiones de alta densidad electrónica a su alrededor. Un enlace covalente simple, doble o triple, o un par de electrones no compartido, producen regiones de alta densidad electrónica, que se ordenan alrededor del átomo central de forma tal que su separación sea máxima, con lo cual la repulsión que ejercen entre sí resulta mínima.

Veamos primero algunos ejemplos en los que A es el átomo central.

: ——— A ——— : Dos pares de electrones se distribuyen linealmente.



Tres pares de electrones se distribuyen en forma triangular simétrica: determinan un plano.



Cuatro pares de electrones se ubican en los vértices de un tetraedro regular. Mediante cálculos trigonométricos se puede demostrar que esta distribución es la que corresponde a la distancia máxima entre los pares electrónicos. En una estructura plana cuadrada, con el átomo A en el centro y los cuatro pares de electrones en los vértices del cuadrado, la repulsión será mayor.

Al aplicar estas ideas para explicar o predecir la geometría de moléculas, es necesario diferenciar los pares de electrones no compartidos o solitarios, de los pares involucrados en un enlace, es decir de aquellos compartidos por dos núcleos. Los pares solitarios están asociados a un solo núcleo y los datos experimentales, acerca de ángulos de enlace, indican claramente que estos pares solitarios ocupan un espacio mayor alrededor del núcleo que los pares compartidos. Dicho de otra manera, un par electrónico solitario repele a los pares enlazantes con mayor fuerza que aquella con la que éstos se repelen entre sí.

En el caso de enlaces dobles o triples, los datos experimentales indican que el espacio ocupado alrededor del núcleo por los pares electrónicos enlazantes es mayor que para el par de electrones de un enlace covalente simple, pero en una primera aproximación pueden considerarse equivalentes.

En resumen, las hipótesis de trabajo de la TRePEV son:

a) El factor más importante que determina la geometría de una molécula es el número de pares de electrones externos (de valencia) de los átomos involucrados en las uniones.
b) Los pares electrónicos se repelen entre sí y se "acomodan" en el espacio de manera tal que la distancia entre ellos sea la máxima posible, para que la repulsión sea la mínima posible.
c) Los pares de electrones no compartidos (no involucrados en enlaces) "ocupan" más espacio que los electrones compartidos.
d) Desde el punto de vista de la geometría de las moléculas, los pares de electrones compartidos que forman un enlace múltiple se consideran equivalentes a un par de electrones de un enlace simple.

Veamos cómo utilizar estas hipótesis en la explicación de la geometría molecular de diversas sustancias. Para determinar el número de pares de electrones de valencia simplemente escribiremos la estructura de Lewis de la molécula y los contaremos.

Ejemplo 3

Cloruro de berilio, $BeCl_2$ (Be : grupo II A o 2;
Cl : grupo VII A o 17)

Se trata de una molécula del tipo AB_2. Hay dos pares de electrones alrededor del átomo central (Be) y se forman dos enlaces covalentes simples; no hay pares de electrones no compartidos.

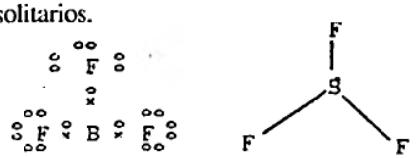
$BeCl_2$ molécula lineal

De acuerdo a la TRePEV, los dos pares de electrones deben ubicarse lo más lejos posible uno del otro. Se colocarán en los lados opuestos del núcleo del átomo central, apareciendo una estructura lineal (ángulo = 180°).

Ejemplo 4

Fluoruro de boro , BF_3 (B : grupo III A ó 3
F : grupo VII A ó 17)

En este caso, los pares de electrones alrededor del átomo central son tres, y se forman tres enlaces covalentes simples. El átomo central no posee pares electrónicos solitarios.

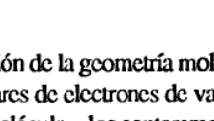
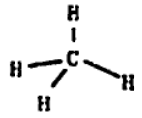
BF_3  molécula plana triangular

Según las hipótesis de la TRePEV, la molécula será plana triangular con ángulos de enlace de 120°. Dado que los tres enlaces son equivalentes, es obvio que el triángulo formado tiene que ser equilátero.

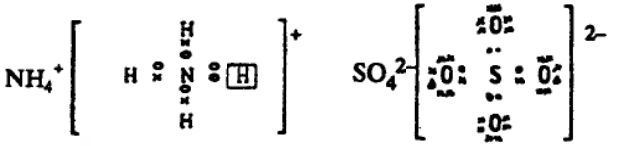
Ejemplo 5

metano, CH_4 (C : grupo IV A o 14;
H : grupo I A o 1)

Se trata del caso más frecuente en moléculas que siguen la regla del octeto: el átomo central está rodeado de cuatro pares de electrones. El átomo de carbono participa en cuatro enlaces covalentes simples dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular (ángulos de enlace = 109,5°).

CH_4   molécula tetraédrica

Es importante destacar que muchos iones poliatómicos también presentan estructura tetraédrica. Por ejemplo:



(El H marcado como [H] es un ion H^+, por eso la estructura NH_4 tiene carga positiva. Los electrones marcados como + provienen del catión que forma la sal, y son los que dan la carga 2– al anión sulfato (VI)).

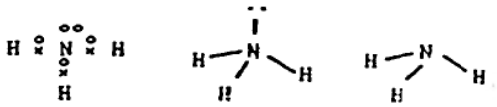
En ambos casos el átomo central está rodeado de cuatro pares de electrones, formando cuatro enlaces covalentes. En los dos, el átomo central está ubicado en el centro de un hipotético tetraedro, rodeado simétricamente por los otros átomos.

Para explicar los casos vistos hasta aquí hemos aplicado las hipótesis a) y b). Veamos algunos casos en los que se utilizan las otras hipótesis.

Ejemplo 6

Amoníaco, NH_3 (N : grupo V A o 15)

En este caso el átomo central posee un par de electrones no compartido y participa de tres enlaces covalentes simples. Haciendo uso de las dos primeras hipótesis de la TRePEV podríamos esperar que los cuatro pares de electrones que rodean al nitrógeno estuvieran dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. Pero la hipótesis c) nos hace modificar esa imagen.

NH_3  molécula no plana piramidal

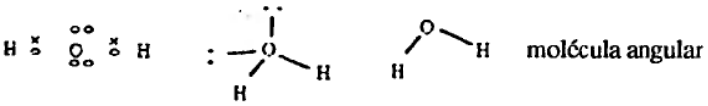
El par electrónico no compartido "ocupa" más espacio y es como si empujara a los tres pares de electrones enlazantes, de manera tal que éstos se acercan entre sí. El ángulo de enlace será menor que 109,5°, es de 107°.

Será útil en este momento destacar la diferencia entre la geometría electrónica y la molecular. La primera se refiere a la ubicación geométrica de los pares electrónicos alrededor del átomo central, la segunda en cambio toma en cuenta la ordenación de los átomos (y no de los pares electrónicos) alrededor de dicho átomo central. Por ejemplo, el CH_4 y el NH_3 tienen geometrías electrónicas tetraédricas, ya que en ambos casos hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central. Sin embargo, las geometrías moleculares no son iguales, el CH_4 tiene una geometría molecular tetraédrica, mientras que el NH_3 es piramidal. Sólo hay tres átomos de H que comparten electrones con el N, el cuarto par electrónico no se tiene en cuenta al describir la geometría molecular. Este cuarto par electrónico afecta la geometría molecular (modifica los ángulos de enlace) pero no forma parte de ella.

Ejemplo 7

Agua, H_2O (O : grupo VI A o 16)

En la molécula de agua, el átomo central está rodeado de cuatro pares de electrones, dos de los cuales son no compartidos, mientras que los otros dos forman dos enlaces covalentes simples. En principio, la geometría electrónica será tetraédrica, pero la presencia de los dos pares de electrones no compartidos hace que el ángulo de enlace sea menor que 109,5°. El valor obtenido experimentalmente es de 104°. Obsérvese que es aún menor que el ángulo de enlace en la molécula de NH_3. ¿Por qué?

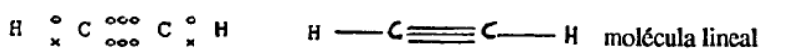
H_2O  molécula angular

La geometría electrónica es tetraédrica y la molecular es angular.

Ejemplo 8

Etino (nombre común acetileno) C_2H_2

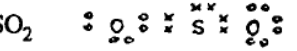
Existen tres pares de electrones compartidos entre los átomos de carbono, formando el triple enlace, pero a los fines del análisis según la TRePEV la hipótesis d) nos indica que cada átomo de carbono se comporta como si estuviera rodeado por dos pares de electrones; la molécula es lineal, con ángulos de enlace de 180°.

 molécula lineal

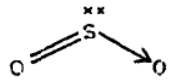
Ejemplo 9

Dióxido de azufre, SO_2 (S : grupo VI A o 16)

La estructura de Lewis de la molécula es:

SO_2 

Alrededor del átomo central S hay tres grupos de electrones : un par de electrones del S forma parte de un enlace covalente doble con otro par de electrones del O. Un segundo par de electrones del S forma un enlace covalente dativo con el otro átomo de O y queda un par de electrones sin compartir. Según la hipótesis d), desde el punto de vista geométrico el enlace doble es equivalente a un enlace simple. Los pares electrónicos tenderán a ubicarse formando un triángulo alrededor del núcleo del átomo de S. El par de electrones no compartido "empuja" los pares electrónicos que forman enlaces y el ángulo de enlace es menor a 120°. La geometría electrónica es plana triangular y la geometría molecular es angular.

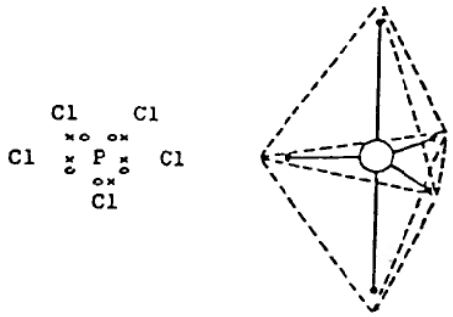
 molécula angular

Ejemplo 10

Pentacloruro de fósforo, PCl_5 (P : grupo V A o 15)

Algunos elementos del grupo V A (como P , As y Sb) forman compuestos con enlaces covalentes en los que comparten sus cinco electrones de valencia con cinco átomos. Tal es el caso en el pentacloruro de fósforo.

Alrededor del átomo central hay cinco pares de electrones. La máxima separación entre ellos se logra si se ubican en los vértices de una bipirámide trigonal. Esto concuerda con los resultados experimentales.



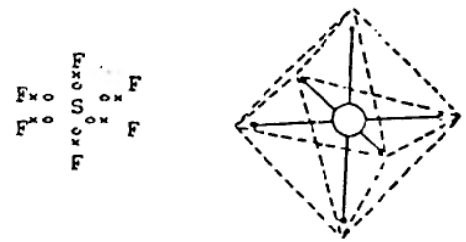
Véase que esta molécula, igual que la del ejemplo siguiente, son excepciones a la regla del octeto. Se produjo lo que suele llamarse una expansión del octeto.

Ejemplo 11

Hexafluoruro de azufre, SF_6

Los elementos más pesados del grupo VI A forman algunos compuestos covalentes del tipo AX_6 al compartir seis electrones con otros seis átomos; por ejemplo, el hexafluoruro de azufre, SF_6, un gas inerte cuyas moléculas son octaédricas.

En la molécula de SF_6 hay seis pares electrónicos y seis átomos de F alrededor de un átomo de S. Entre los electrones de valencia del S no hay pares electrónicos solitarios, por lo tanto la geometría electrónica y la molecular serán iguales. La máxima separación posible se logra al ubicarse los átomos de F en los vértices de un octaedro regular, en cuyo centro se encuentra el átomo de S. Es decir que la TRePEV concuerda con la observación experimental de que las moléculas de SF_6 son octaédricas.



El cuadro que sigue resume varios de los casos analizados

Fórmula	Estructura de Lewis	Pares electrónicos No compart.	Compartidos	Geometría Molecular		Ejemplos
AX_2	X A X	—	2	Lineal $\alpha = 180°$		BeH_2 ; $BeCl_2$; $ZnBr_2$; CdI_2 ; CO_2 ; C_2H_2
	X A X	1	2	Angular $\alpha < 120°$		$PbCl_2$; $SnCl_2$; SO_2
	X A X	2	2	Angular $\alpha < 109,5°$		H_2O ; SCl_2 ; H_2S ; NH_2^-
AX_3	X A X	—	3	Plana Triangular $\alpha = 120°$		BH_3 ; BF_3 ; BI_3 ; $AlCl_3$; NO_3^- ; $CO_3^=$
	X A X	1	3	Piramidal $\alpha < 109,5°$		NH_3 ; PH_3 ; PF_3 ; H_3O^+
AX_4	X A X	—	4	Tetraédrica $\alpha = 109,5°$		CH_4 ; CCl_4 ; NH_4^+ ; $SO_4^=$; BF_4^-
AX_5	X A X	—	5	Bipirámide Triangular $\alpha = 120°$ $\beta = 90°$		PF_5 ; AsF_5
AX_6	X A X	—	6	Octaédrica $\alpha = 90°$ $\beta = 180°$		SF_6

Trataremos ahora de responder la pregunta que quedó pendiente: ¿cuál es la fuerza que mantiene unidos a los átomos en una molécula?

Tomemos, por ejemplo, el caso de la molécula de hidrógeno, H_2, formada por 2 núcleos y 2 electrones que se mueven alrededor de los núcleos.

Imaginemos que pudiéramos tomar una fotografía instantánea del sistema. Observaríamos, por ejemplo, una situación como la de la siguiente figura, en la cual los electrones y los núcleos están representandos por • y + respectivamente.

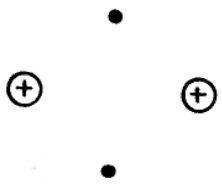


Figura 5-2

Tenemos, entonces, que considerar 6 pares de fuerzas electrostáticas: 2 de repulsión (R) y 4 de atracción (A).

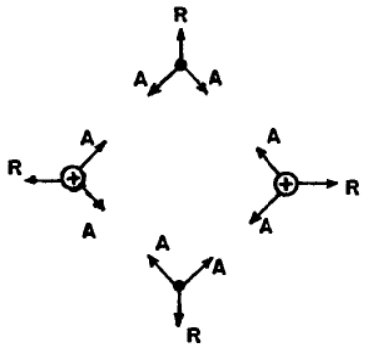


Figura 5-3

Un cálculo relativamente simple y exclusivamente electrostático nos lleva a concluir que en dicha situación la fuerza atractiva neta es mayor que la fuerza repulsiva neta, y por lo tanto el sistema es estable. Pero como sabemos que los electrones no están en posición fija, debemos analizar otras situaciones instantáneas, por ejemplo la siguiente:

Figura 5-4

Vemos que esta situación es desfavorable, ya que la fuerza de atracción actúa en el sentido de separar los núcleos, sumándose así a la fuerza de repulsión entre ellos. Lo mismo sucedería en el caso siguiente:

Figura 5-5

Nota: Para simplificar estos diagramas hemos representado solamente las fuerzas que queremos destacar.

Podemos concluir, sobre la base de consideraciones solamente electrostáticas, que si los electrones se mantienen entre los 2 núcleos, la molécula es estable.

Pero con este tipo de análisis no se obtiene el valor correcto de la energía de unión, sino que se obtiene un valor mucho menor que el experimental.

Debemos tener presente que es difícil establecer un buen modelo de la unión covalente.

Recién en 1933, teniendo en cuenta los principios de la mecánica cuántica, y considerando como fuerza de interacción atómica la coulómbica, se pudo hacer el cálculo completo. De este cálculo resulta, efectivamente, que los 2 átomos de hidrógeno se atraen para formar una molécula estable, siendo la energía de unión calculada de 434 kJ mol^{-1}, valor que coincide con el experimental.

Podemos mencionar dos conclusiones importantes:

1) Aun en la unión covalente, las fuerzas que unen los dos átomos participantes son electrostáticas
2) La mecánica cuántica, que fue exitosa para explicar la estructura de los átomos, también lo es para las moléculas.

Teoría del enlace de valencia

Para la comprensión integral del enlace covalente, aplicando la mecánica cuántica, se desarrollaron varias teorías. Una de las más difundidas es la *Teoría del enlace de valencia.*

La imagen física (ciertamente cualitativa) que da esta teoría respecto de la formación de la molécula de hidrógeno es la siguiente: inicialmente tenemos los dos átomos de hidrógeno separados por una gran distancia.

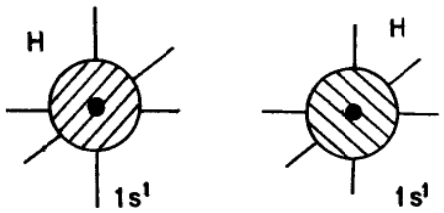


Figura 5-6

Si se acercan a una distancia suficientemente pequeña, las dos nubes electrónicas interactúan, interpenetrándose y produciendo una alta densidad electrónica en la región del espacio entre los dos núcleos. En otras palabras, los dos electrones pasan la mayor parte del tiempo en esa región del espacio, comprendida entre ambos núcleos.

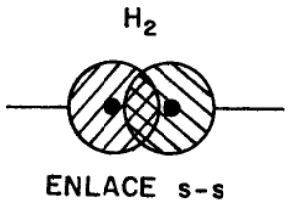


Figura 5-7

La nube electrónica producida por superposición de los dos orbitales presenta simetría alrededor del eje de unión de los dos núcleos y se denomina *enlace de tipo sigma (σ)*. Decimos que entre los átomos de hidrógeno se ha formado un enlace σ (s-s).

Otra forma para analizar la formación de una molécula de hidrógeno consiste en calcular la energía potencial existente entre 2 átomos de hidrógeno en función de la distancia que separa los núcleos de dichos átomos. Los resultados que se obtienen a través de la mecánica cuántica están representados en la Figura 5-8.

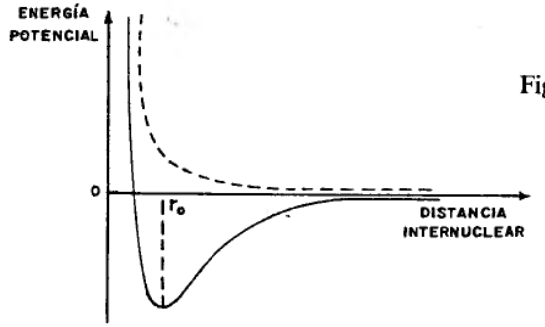


Figura 5-8

Una de las curvas (la de línea llena) nos muestra que a medida que los átomos se acercan, la energía potencial disminuye, pasando por un mínimo cuando la distancia es r_o. Como ya vimos, esto sucede, pues las fuerzas coulómbicas de atracción electrostática operan de tal forma que reducen la energía del sistema, es decir, que las fuerzas de atracción prevalecen sobre las de repulsión. Existe entonces la tendencia hacia un sistema estable.

Cuando la distancia internuclear es menor que r_o, las fuerzas coulómbicas operan de tal forma que las fuerzas repulsivas prevalecen sobre las de atracción y se produce un aumento de la energía potencial. Cuando la distancia internuclear es r_o el sistema está en equilibrio, lo cual significa que está formada la molécula estable de hidrógeno. Los 2 electrones (provenientes uno de cada átomo) no son distinguibles, es decir que no podemos informar que el electrón 1 pertenecía al átomo 1 y el electrón 2 al átomo 2. Ambos electrones pertenecen por igual a la molécula ya formada y son atraídos simultáneamente por los dos núcleos. Esta disposición es energéticamente más estable que la de los dos átomos separados.

La segunda curva (punteada) nos muestra un aumento de energía potencial a medida que disminuye la distancia internuclear. En esta segunda curva no existe ningún mínimo de energía potencial, por consiguiente no existe molécula estable.

La diferencia entre ambas curvas proviene del hecho que en el primer caso los electrones de los átomos de hidrógeno que se acercaban, tenían spins opuestos, mientras que en el segundo caso los spins eran paralelos.

Las conclusiones que hemos extraído son válidas no sólo para la molécula de hidrógeno, sino para toda unión covalente producida por apareamiento de electrones.

Esto significa que el análisis que hemos aplicado para la molécula de hidrógeno puede ser extendido a moléculas diatómicas más complejas, tanto homonucleares (Cl_2, N_2, etc.) como heteronucleares (HF, NO, etc.) y también a moléculas poliatómicas. Las conclusiones generales se pueden seguir aplicando, pero debido a que los sistemas son mucho más complejos, los cálculos de energías de unión arrojan resultados que, en general, no son coincidentes con los experimentales; esto nos indica que la realid.. supera en complejidad al modelo propuesto.

Veamos el caso de la molécula de flúor, que es también diatómica homonuclear.

La C.E.E. del átomo de flúor es: $2s^2\ 2p^5$.

Para cada átomo de flúor tendremos:

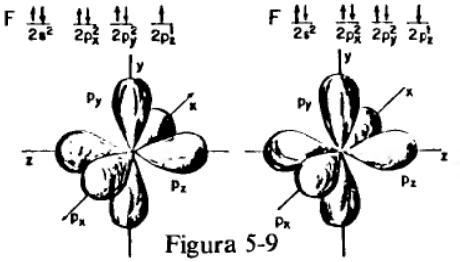


Figura 5-9

Ambos átomos tienen un orbital p_z con 1 electrón desapareado ("orbital semiocupado").

El enlace se producirá por superposición de estos orbitales p, a lo largo del eje z.

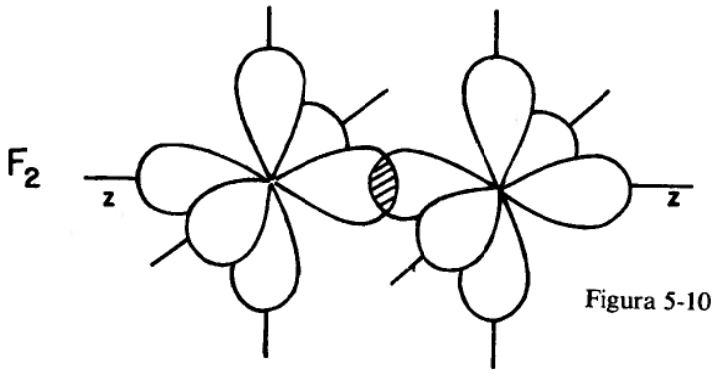


Figura 5-10

El enlace formado es también de tipo σ pues posee simetría alrededor del eje de unión, pero como se produce por superposición frontal de dos orbitales p lo indentificamos como enlace σ (p-p).

Por superposición de 2 orbitales p se puede formar otro tipo de enlace cuando los orbitales involucrados no están orientados en la dirección de acercamiento de los átomos (eje internuclear), sino perpendicularmente a ésta.

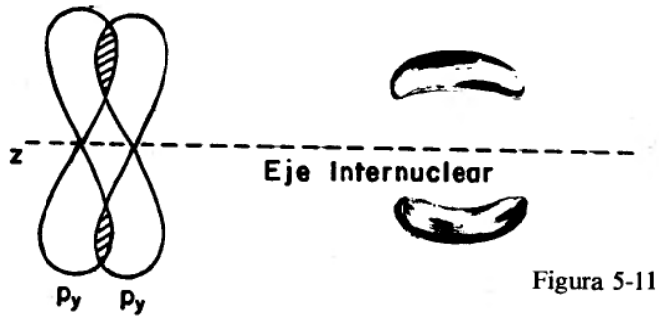


Figura 5-11

Los orbitales p "semiocupados" interactúan lateralmente y se superponen, apareciendo las zonas de mayor probabilidad de encontrar los electrones p como nubes, una por encima y otra por debajo del eje internuclear. Queda un plano, a lo largo de dicho eje, en el que la probabilidad de encontrar a los electrones es nula. Este tipo de enlace se denomina *enlace* π.

Los enlaces π no son tan fuertes como los enlaces σ. Es decir que un enlace σ es más estable que un enlace π.

Cuando entre dos átomos hay un enlace covalente doble o triple tendremos un enlace σ y el otro o los otros serán de tipo π, ya que solamente se puede formar un único enlace σ entre los mismos dos átomos. Por ejemplo, en la molécula de N_2 los dos átomos de $_7N$ ($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 p_z^1$) están unidos por un enlace σ ($p_z - p_z$) y dos enlaces π, uno $p_x - p_x$ y el otro $p_y - p_y$:

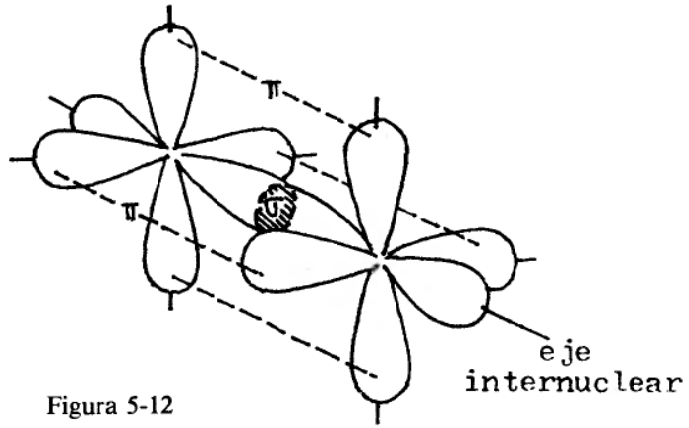


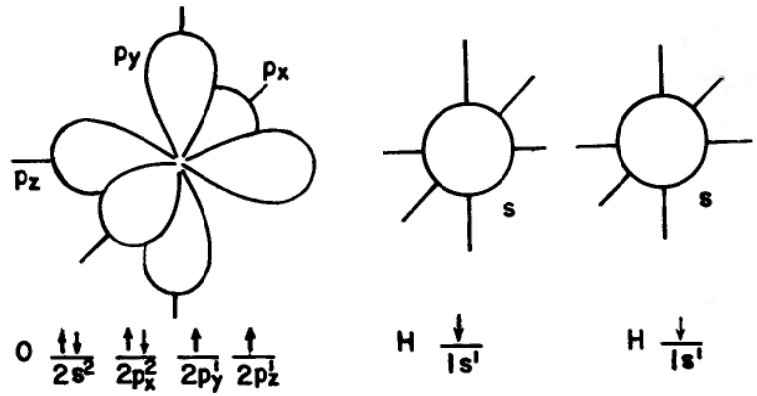
Figura 5-12

Resumiendo:

Enlace σ *:* cualquier enlace en el que los orbitales de unión se superponen a lo largo del eje internuclear.

Enlace π*.* cualquier enlace en el que los orbitales de unión se superponen por encima y por debajo del eje internuclear.

Analicemos ahora el caso de la molécula de agua. La C.E.E. del átomo de oxígeno es $2s^2\ 2p^4$ y la C.E.E. de cada átomo de hidrógeno es $1s^1$



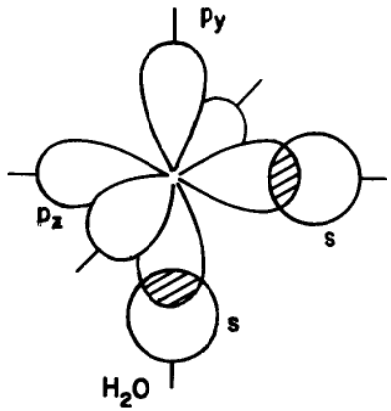


Figura 5-13

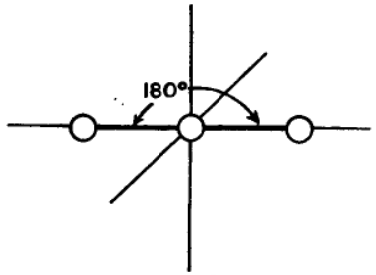
En este ejemplo encontramos la primera anomalía. De acuerdo con el dibujo, el ángulo de enlace en la molécula de agua debería ser de 90°, pero experimentalmente se ha encontrado que es de 104,5°. Es decir que existe una divergencia entre la estructura espacial determinada experimentalmente y la prevista por el modelo.

Evidentemente, el modelo de superposición de orbitales semiocupados no es suficiente para justificar algunas características moleculares, como ocurre en el caso del agua y de muchas otras moléculas. Surgió así la necesidad de modificar el modelo de unión química, teniendo en cuenta la estructura espacial de las moléculas.

Antes de analizar esa modificación, repasaremos algunos conceptos geométricos que nos serán necesarios para comprender la estructura tridimensional de las moléculas.

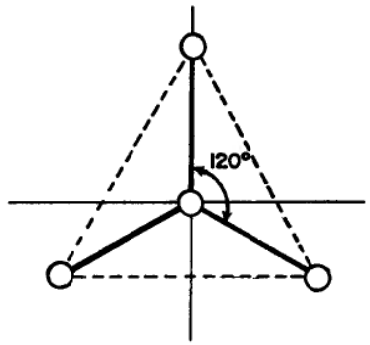
El número de compuestos que existe es enorme, pero las disposiciones espaciales de los átomos de los mismos pueden resumirse en un número pequeño de formas geométricas, de las cuales analizaremos algunas (las más comunes).

a: Líneal



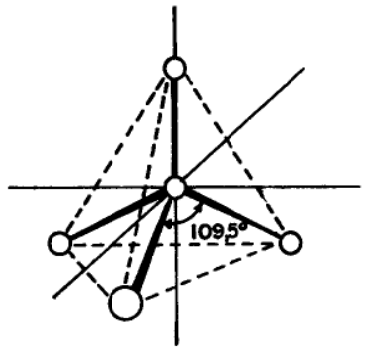
El átomo central y los átomos laterales están colocados sobre la misma línea. El ángulo de enlace es de 180°.

b: Plana Triangular



El átomo central y los átomos laterales están colocados sobre un mismo plano. Los ángulos de enlace son de 120°.

c: Tetraédrica



Un tetraedro regular es una pirámide de cuatro caras, cada una de las cuales es un triángulo equilátero. En la disposición tetraédrica, el átomo central está colocado en el centro del tetraedro y los otros en los vértices. Los ángulos de enlace son de 109,5°.

Hibridación

Recordemos que la solución de la ecuación de Schroedinger (ver capítulo 3) origina un conjunto de funciones de onda Ψ, y cada una de éstas describe matemáticamente un orbital atómico diferente con un cierto valor de energía asociado a él.

Si dos o más de estas funciones de onda de un átomo se combinan linealmente, aparecen nuevas funciones que se denominan *orbitales híbridos*. Entonces, si dos o más orbitales atómicos (de diferente energía) se operan matemáticamente, se produce un nuevo conjunto de orbitales (híbridos). La energía asociada a cada uno de estos orbitales híbridos es la misma (se trata de orbitales "degenerados"). Esta energía es diferente a la de los orbitales atómicos de los que provienen y su valor está comprendido entre los correspondientes a éstos.

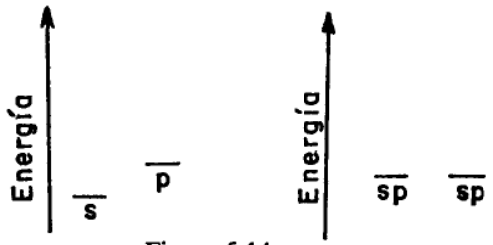
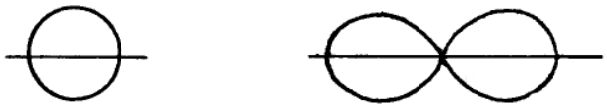


Figura 5-14

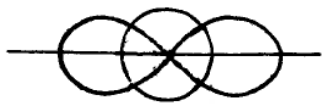
donde sp significa orbital híbrido proveniente de la combinación de un orbital s y un orbital p.

Recordemos también que los dibujos de la Figura 3-13 del Capítulo 3 corresponden a imágenes que permiten visualizar el espacio donde la probabilidad de encontrar un electrón es del 90-99%. Esta probabilidad es proporcional a Ψ^2. Al modificarse Ψ, y por lo tanto Ψ^2, cambian las características (tamaño, orientación, forma) de dichas zonas.

La siguiente Figura 5-15 nos muestra dicha modificación en el caso de la hibridación entre un orbital s y un orbital p de un mismo átomo.



ORBITAL s ORBITAL p



ORBITALES s y p

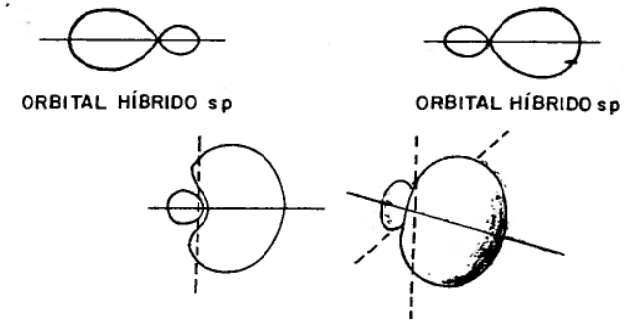


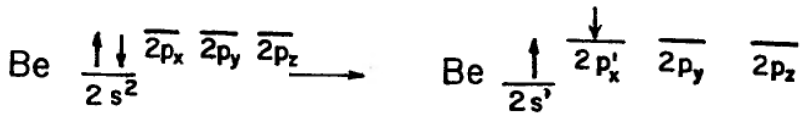
Figura 5-15

OTRA REPRESENTACIÓN DE ORBITAL HÍBRIDO sp

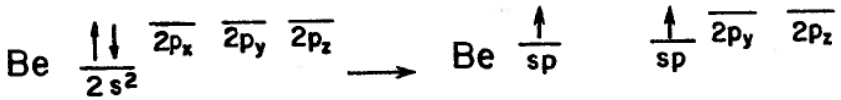
Ahora procederemos a ver diferentes tipos de hibridación, a través del análisis de algunas moléculas sencillas. Deseamos destacar que el átomo cuyos orbitales sufren el proceso de hibridación es siempre el átomo central de la molécula en estudio.

i) *Hibridación sp*

Tomaremos como ejemplo la molécula de $BeCl_2$. Este compuesto existe en la naturaleza y experimentalmente se ha determinado que su ángulo de enlace es 180°. La configuración electrónica externa del Be es $2s^2$. Como vemos, no presenta electrones desapareados (orbitales "semiocupados"); de esto podríamos concluir que el átomo de berilio no interviene en enlaces covalentes. Sin embargo, al existir la molécula de $BeCl_2$, deberíamos poder explicar cómo se forma. El primer paso sería pensar que se llega a una situación de electrones desapareados por la promoción de uno de ellos a un estado de mayor energía (2p).



Tenemos así al átomo de Be en un cierto "estado excitado", que permitiría la existencia del $BeCl_2$ por formación de un enlace p-p (por superposición del orbital 2p del Be y un orbital 3p del Cl) y otro enlace s-p (por superposición del orbital 2s del Be y el orbital 3p del otro átomo de Cl). Esto indicaría que, desde un punto de vista energético, los átomos de cloro serían distinguibles, ya que la unión s-p es energéticamente diferente a la unión p-p. Experimentalmente se determina que esto no sucede, por lo cual este modelo es incorrecto y debemos buscar otro.



Los dos electrones del átomo de berilio están así desapareados y tienen igual energía, la correspondiente a los orbitales híbridos sp. Dado que los electrones se repelen entre sí, las zonas de elevada densidad electrónica (los enlaces) deben quedar lo más apartadas posibles. Por lo tanto, cuando el átomo de Be se une a dos átomos de Cl, éstos se ubican en posiciones simétricas respecto del átomo central.

Si un orbital p y un orbital s se hibridan dan dos orbitales llamados sp, energéticamente equivalentes, cuya orientación es lineal.

La molécula de $BeCl_2$ presenta 2 uniones σ (p-sp) que pueden explicar el ángulo de enlace de 180°.

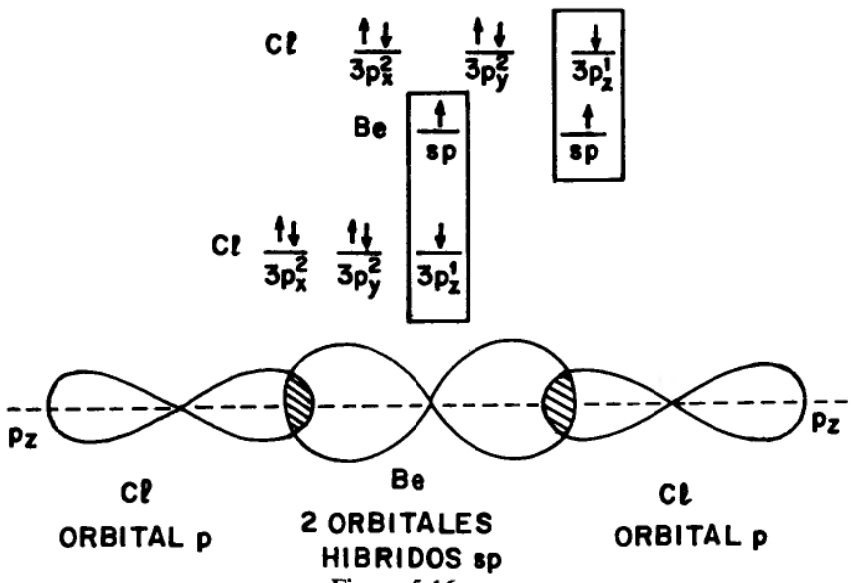


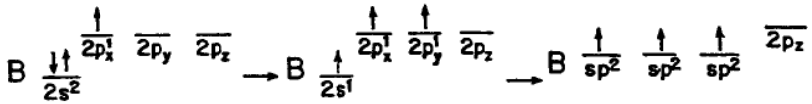
Figura 5-16

Cada orbital híbrido sp tiene un lóbulo grande y uno pequeño (figura 5-15). Como este último no interviene en las uniones químicas, lo omitiremos en los próximos dibujos.

ii) *Hibridación sp^2*

Analicemos la molécula de BF_3. Los datos experimentales nos indican que los 3 enlaces B-F son energéticamente equivalentes, que la molécula es plana y que sus ángulos de enlace son de 120°. Dado que la configuración

electrónica del B: $1s^2 2s^2 2p_x^1$ (un electrón desapareado) no nos permite explicar la posibilidad de formación de 3 enlaces covalentes equivalentes, utilizamos el modelo de orbitales híbridos.



Con el fin de mantener la máxima distancia entre los pares de electrones compartidos (situación energéticamente más favorable), los enlaces se orientan a 120° entre sí.

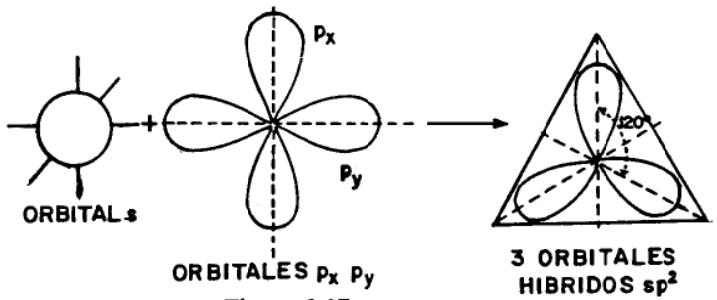
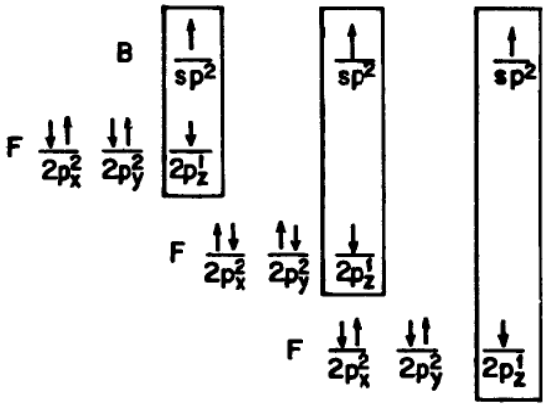


Figura 5-17

Si 1 orbital s y 2 orbitales p se hibridan dan 3 orbitales llamados sp^2, energéticamente equivalentes y orientados en un plano para dar ángulos de enlace de 120°.

La forma de estos orbitales es semejante a la del orbital híbrido s-p. El lóbulo pequeño se omite en los dibujos.

La molécula de BF_3 presenta tres uniones σ (sp^2-p), dispuestas en un plano y con ángulos de enlace de 120°.



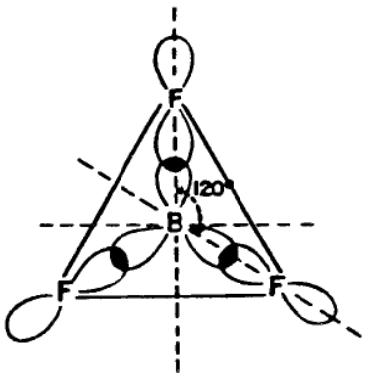
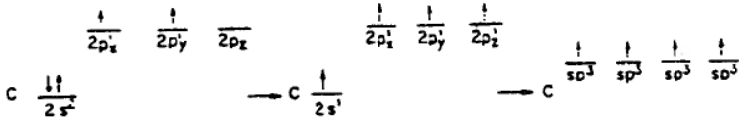


Figura 5-18

iii) *Hibridación sp^3*

Analicemos el caso de la molécula de CH_4 (metano). El carbono tiene una configuración electrónica externa $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$; para explicar su capacidad de unión a 4 átomos de hidrógeno podemos utilizar el modelo de hibridación.



Los 4 orbitales híbridos llamados sp^3, están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular. Esto permite llegar a la situación de máxima distancia entre pares de electrones compartidos, al formarse la molécula.

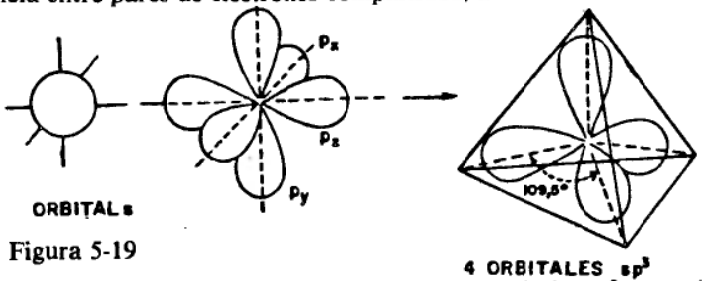


Figura 5-19

Si 1 orbital s y 3 orbitales p se hibridan dan 4 orbitales sp^3, energéticamente equivalentes y que se disponen dirigiendo sus lóbulos mayores hacia los vértices de un tetraedro formando ángulos de enlace de 109,5°.

También la forma de estos orbitales es similar a la de los orbitales sp y sp^2 y se omite el lóbulo pequeño en los dibujos.

La molécula de metano presenta 4 uniones σ (sp^3-s); el átomo de C está ubicado en el centro del hipotético tetraedro y los átomos de H en los vértices del mismo.

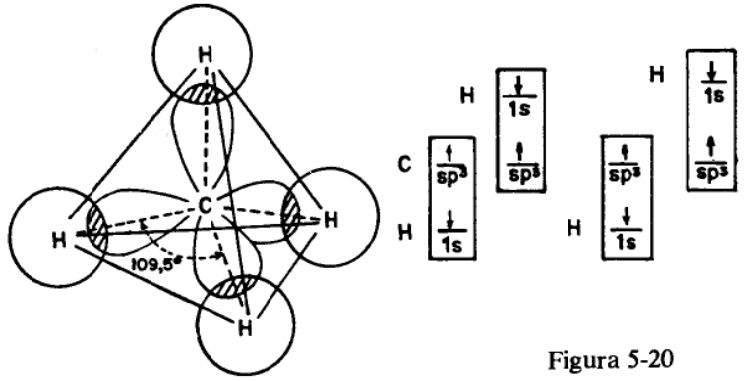
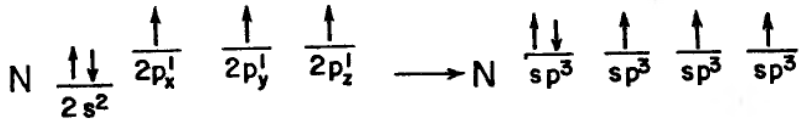


Figura 5-20

Veamos el caso del átomo de nitrógeno (elemento del grupo V A) en la molécula de NH_3. El átomo central (N) tiene la C.E.E.: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Podríamos pensar que la molécula es tridimensional y presenta 3 uniones p-s con ángulos de enlace de 90°. Experimentalmente se ha determinado que la molécula es piramidal, pero los ángulos de enlace son de 107°. Utilizando el modelo de hibridación:



A diferencia de los casos anteriores, los orbitales del átomo de N se hibridan sin necesidad de promover ningún electrón. El átomo de N queda con 4 orbitales híbridos sp^3, uno de ellos lleno y los otros 3 semiocupados, capaces de dar origen a enlaces covalentes.

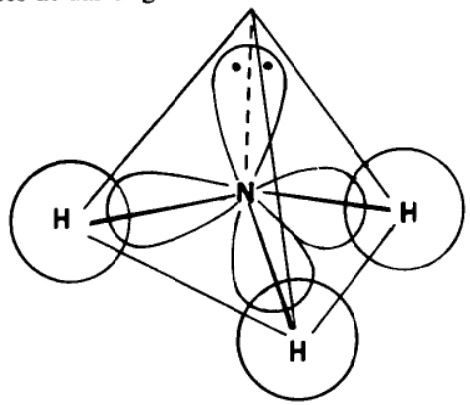


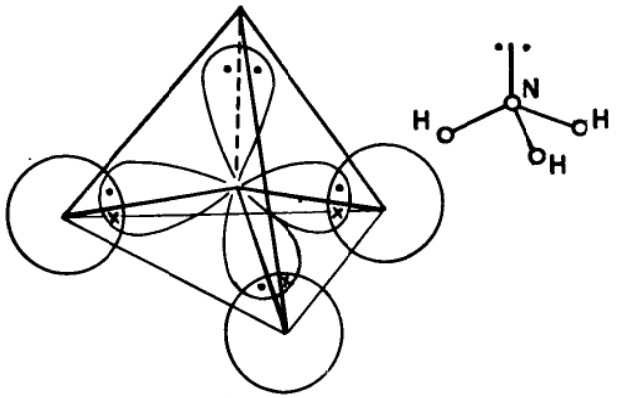
Figura 5-21

La molécula de NH_3 presenta 3 uniones σ ($sp^3 - s$). Uno de los orbitales tiene un par de electrones no compartido, y su presencia jutificará algunas de las propiedades físico-químicas de la sustancia.

De acuerdo a lo explicado hasta aquí, vemos que la utilidad de aplicar el modelo de hibridación, en lugar del modelo simple de orbitales, reside en que obtenemos una distribución espacial de los átomos en la molécula, más cercana a la que indican los datos experimentales.

Es necesario distinguir entre geometría electrónica y geometría molecular. Consideramos geometría electrónica a la disposición espacial de los pares electrónicos que rodean al átomo central. En el caso del N en la molécula del NH_3, dicha disposición es tetraédrica. La geometría molecular corresponde a la disposición de los núcleos atómicos en la molécula y para el caso del NH_3, dicha disposición es piramidal.

Disposición electrónica tetraédrica del N en la molécula de NH_3



Disposición molecular piramidal

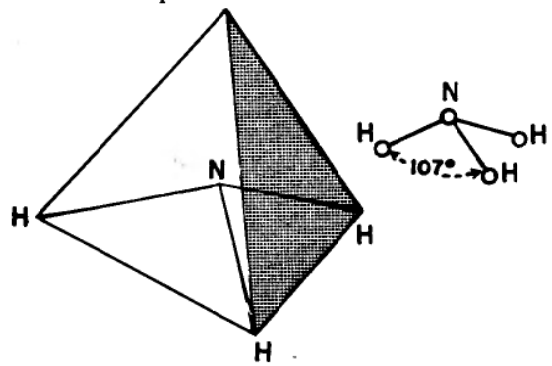
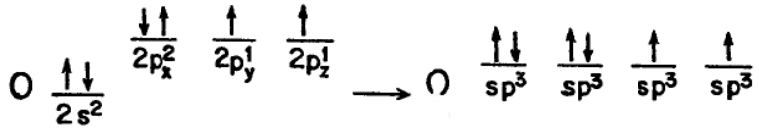


Figura 5.22

Volvamos al caso del oxígeno (elemento del grupo VI A) en la molécula de H_2O. Para justificar el ángulo de enlace de 104,5°, es necesario utilizar el modelo de hibridación.



Aparecen 4 orbitales híbridos, sp^3, dos de los cuales tienen cada uno un par de electrones no compartido, mientras que los otros dos orbitales están semiocupados y capaces de establecer uniones con átomos de hidrógeno. Los dos pares de electrones sin compartir explican muchas de las propiedades físico-químicas del agua.

También en este caso, la geometría molecular predicha por este modelo (ángulo de enlace de 109,5°) es más cercana a la indicada por los datos experimentales (104,5°) que la que resulta de utilizar, para el oxígeno, orbitales atómicos p (90°).

Nuevamente es necesario que distingamos la geometría electrónica de la molecular.

Disposición electrónica tetraédrica del O en la molécula de H_2O.

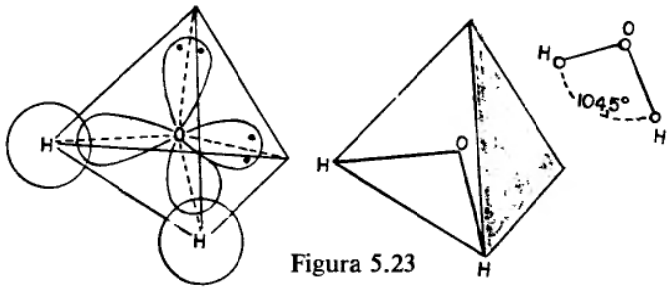


Figura 5.23

Disposición molecular planar.

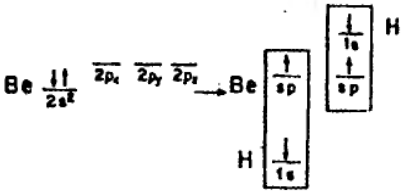
Ejemplo

Conociendo las geometrías de las moléculas o iones que se indican más abajo:

a) escribir la configuración electrónica del átomo central.
b) indicar en cada caso el tipo de hibridación que sufre el átomo

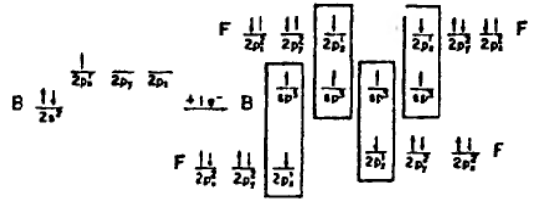
central y de qué manera se une dicho átomo con los otros átomos.
i: BeH_2, molécula lineal, $_4Be$
ii: BF_4^-, ion tetraédrico, $_5B - {}_9F$

Caso i: $_4Be$. La C.E. es $1s^2\ 2s^2$. Si la molécula es lineal existe una hibridación sp.



Hay dos uniones σ(sp–s)

Caso ii: $_5B$. La C.E. es $1s^2\ 2s^2\ 2px^1$. Si la geometría del ion es tetraédrica, la hibridación es sp^3. Los 4 orbitales híbridos sp^3 están semiocupados por los 2 electrones provenientes del orbital 2s, 1 electrón del orbital 2p y 1 electrón extra por ser anión.



El anión BF_4^- tiene 4 uniones (sp^3–p).

Como acabamos de ver, una explicación de la naturaleza del enlace covalente corresponde al dominio de la mecánica cuántica. Hasta aquí, para lograr una representación cualitativa de la formación de la unión covalente, hicimos uso de la teoría del enlace de valencia o TEV, que utiliza la superposición de orbitales atómicos entre pares de átomos. Es decir, en la TEV se analiza por separado cada par de átomos enlazados en una molécula y se considera que uno o varios pares de electrones, localizados entre el par de núcleos, los mantiene unidos. El cálculo mecanocuántico de la energía de enlace correspondiente, utiliza las funciones de onda orbitales de los dos átomos considerados. Con esta teoría, según hemos visto, se pueden explicar la estructura y la geometría molecular.

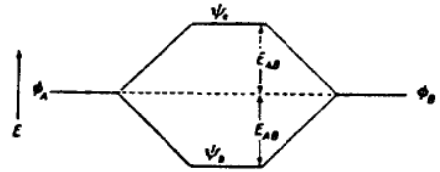
Teoría de orbitales moleculares

Otra manera de analizar la formación del enlace covalente corresponde a

la *teoría de orbitales moleculares*, TOM. En esta teoría se utiliza un punto de vista diferente, pues se considera la molécula como un todo. Se parte de los núcleos, ordenados tal como están en la molécula, y se determina el conjunto de funciones de onda orbitales correspondientes a los electrones en este sistema. Estos *orbitales moleculares* (orbitales policéntricos) se toman como el conjunto a ser "llenado" con los electrones de que dispone la molécula en estudio.

Aunque en teoría este esquema resulta muy claro, en la práctica se hace matemáticamente muy complicado, por lo que deben realizarse aproximaciones. Así, para determinar los orbitales moleculares, se efectúan combinaciones de orbitales atómicos de los átomos involucrados en la molécula. Para que dichas combinaciones puedan efectuarse, los orbitales atómicos deben cumplir ciertos requisitos: tener energía semejante, posibilidad de interactuar, y poseer la misma simetría respecto al eje de enlace. Estos requisitos surgen del tratamiento matemático y se relacionan con la formación de un sistema energéticamente favorable, es decir, más estable (de menor energía) que el sistema formado por los átomos separados.

Por combinación de dos orbitales atómicos de átomos diferentes, se obtienen dos orbitales moleculares. Uno de ellos se denomina *enlazante* (o ligante), porque un electrón ubicado en él posee menor energía que si estuviera en uno de los orbitales atómicos originales (es decir, da lugar a un sistema más estable); el otro orbital molecular se denomina *antienlazante* (o antiligante) pues corresponde a una situación de mayor energía (sistema menos estable). La energía de estos dos orbitales moleculares, en relación con la de los orbitales atómicos iniciales, se puede representar gráficamente así:



En este gráfico, los orbitales atómicos se han representado con la misma energía.

La combinación de dos orbitales atómicos s da origen a un orbital molecular enlazante denominado σs y un orbital molecular antienlazante que se representa como σ*s.

La combinación de un orbital s de un átomo y un orbital p de otro, produce dos orbitales moleculares: σsp y σ*sp.

Al combinarse dos orbitales p de dos átomos distintos, orientados a lo largo del eje de unión, se obtienen los orbitales moleculares σp y σ*p, mientras que los orbitales moleculares π y π* se obtienen, por combinación de orbitales atómicos p paralelos entre sí y perpendiculares al eje de unión de los átomos.

La combinación de tres orbitales p de un átomo con tres orbitales p de

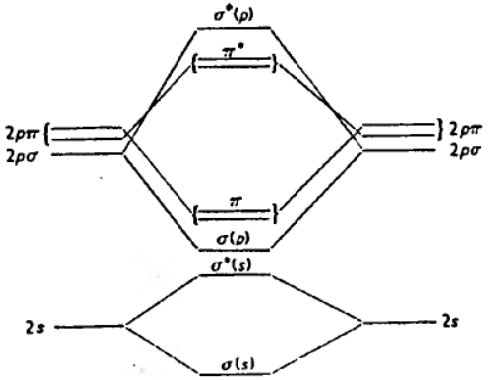
otro átomo, produce un orbital molecular σ, uno σ*, dos orbitales moleculares π y dos π*, o sea que a partir de seis orbitales atómicos se obtiene un total de seis orbitales moleculares.

Una vez conocida la distribución energética de los orbitales moleculares, la configuración electrónica de la molécula se plantea cumpliéndose los mismos principios que para la configuración electrónica de un átomo.

Tomemos el caso más sencillo, la molécula de hidrógeno. Los dos electrones disponibles se ubicarán en el orbital molecular σ1s, con sus spins apareados. Podemos entonces escribir la configuración electrónica de la molécula como $(\sigma 1s)^2$ y la energía del sistema es evidentemente menor que si los dos electrones estuvieran en los orbitales atómicos.

Supongamos ahora que se acercan dos átomos de helio. Tendremos cuatro electrones para ubicar en los dos orbitales moleculares: dos de ellos estarán en el orbital ligante y los otros dos en el antiligante. En consecuencia, la energía de unión para el sistema He_2, será exactamente cero, lo cual explica que el gas sea monoatómico.

De manera similar podemos analizar moléculas diatómicas de elementos del segundo período. El diagrama de energía de los orbitales es el siguiente:



El caso de la molécula Li_2 es análogo al de H_2, salvo que los orbitales atómicos 2s también se combinan para dar origen a orbitales moleculares, y el σ2s tendrá dos electrones. El sistema obtenido está energéticamente favorecido. En el caso de Be_2, por su parte, la situación es análoga a la del helio, con dos electrones en el orbital molecular ligante y dos en el antiligante, resultando un sistema con energía neta de unión nula, que por lo tanto no es estable.

Analicemos el caso del nitrógeno: cada átomo posee cinco electrones en su C.E.E, en consecuencia deberemos ubicar diez electrones en los orbitales moleculares. Según la energía relativa de los mismos, los electrones ocuparán completamente los orbitales σ2s, σ*2s, σ2p y π. Es decir que en la molécula habrá un enlace σ2p y dos enlaces π que contribuyen a estabilizar el sistema.

En el caso de la molécula O_2, la configuración electrónica deberá ser, de acuerdo a la energía de los diferentes orbitales moleculares, y teniendo en cuenta la regla de máxima multiplicidad de Hund, $(\sigma 2s)^2, (\sigma^*2s)^2, (\sigma 2p)^2, \pi^2, \pi^2, \pi^{*1}, \pi^{*1}$.

Es decir, según la teoría de orbitales moleculares, debemos esperar que en la molécula de oxígeno aparezcan dos electrones desapareados. Esto efectivamente sucede y está de acuerdo con una propiedad magnética que presenta el oxígeno (el paramagnetismo) que se explica por la presencia de electrones desapareados. El hecho, como vemos, surge naturalmente en la TOM, mientras que no es explicado por la TEV, según la cual los átomos están unidos por un enlace de tipo σ(p–p) y uno de tipo π(p–p), es decir con todos los electrones apareados.

En realidad ambas teorías constituyen enfoques alternativos de la misma idea; tienen ventajas e inconvenientes que se complementan y en definitiva conducen a resultados similares. La teoría del enlace de valencia proporciona una más clara imagen física, mientras que la teoría de orbitales moleculares describe mejor la distribución de la nube electrónica y las propiedades magnéticas de la molécula, pero es más difícil de visualizar.

Momento dipolar

Como hemos visto, el carácter predominante de una unión química depende de la diferencia de electronegatividades de los átomos participantes.

En el caso de una unión covalente, a menos que los dos núcleos correspondan al mismo elemento, el par electrónico nunca es compartido igualmente por ambos. Por ende, en la mayoría de los compuestos covalentes existirá algún grado mayor o menor de transferencia electrónica, así como de compartimiento de electrones. Es por eso que la nube electrónica se distorsiona (no es simétrica), quedando desplazada hacia el átomo más electronegativo de la unión. Por lo tanto, los enlaces covalentes pueden tener mayor o menor carácter polar. En el caso de tratarse de dos núcleos idénticos, el enlace será covalente puro con porcentaje nulo de carácter polar. Los demás enlaces covalentes serán polares, aun en el caso de tratarse de dos elementos con igual electronegatividad, puesto que los núcleos serán distintos y la nube electrónica puede distorsionarse parcialmente.

En los enlaces que tienen carácter polar, pero éste no es lo suficientemente grande para que la unión química sea iónica, existirá una transferencia electrónica parcial dentro de la molécula, y el par electrónico se sigue compartiendo en alguna medida. Por ejemplo, en el cloruro de hidrógeno sucede lo siguiente:

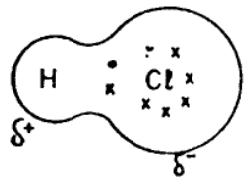


Figura 5.24

Observando la Tabla 5.II de electronegatividades vemos que el átomo de Cl es más electronegativo que el átomo de H, por consiguiente el par electrónico está desplazado hacia el átomo de Cl. Esto lo indicamos colocando δ– cerca del símbolo del átomo que atrae más los electrones y δ+ cerca del símbolo del otro átomo.

δ es la fracción de carga electrónica transferida y su valor se encuentra comprendido entre 0 y 1.

Recordemos que en los casos en los cuales la diferencia de electronegatividades entre los elementos que participan del enlace es igual o mayor que 2, el enlace es predominantemente iónico. Vale la pena destacar que el valor 2 sólo nos da una idea aproximada, o sea que es una guía, que en la mayoría de los casos es aplicable.

Cuantificamos el carácter polar de un enlace por medio del *momento dipolar*.

Dos cargas iguales y opuestas de valor q, separadas por una distancia l, constituyen un dipolo, y producen un momento dipolar μ definido por:

$$\mu = q \cdot l$$

Observamos que μ es proporcional tanto al valor como a la separación de las cargas y es una medida de la asimetría de carga. Por ejemplo, dos cargas opuestas de valor $q = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s., separadas por 1,5 A, tienen un momento dipolar $\mu = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. x $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm $= 7{,}2 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. cm. Dado que 10^{-18} u.e.s. cm es un valor que aparece frecuentemente, es conveniente usarlo como unidad de momentos dipolares y se lo define como 1 D (debye), en honor al fisicoquímico P. Debye.

Experimentalmente se determina que la molécula de HCl tiene un momento dipolar igual a 1,03 D. La distancia interatómica es 1,27A, por lo que $q = \frac{\mu}{l} = 0{,}81.10^{-10}$ u.e.s., es decir que es equivalente a dos cargas opuestas de $0{,}81.10^{-10}$ u.e.s. ubicadas en cada núcleo. Como la carga del electrón es $4{,}8.10^{-10}$ u.e.s. podemos calcular que $\delta = \frac{0{,}81.10^{-10}\text{ u.e.s.}}{4{,}8\ 10^{-10}\text{ u.e.s.}} = 0{,}17$

Esta es la fracción de una carga elemental completa ubicada en cada núcleo, lo cual nos muestra que, aunque la distribución electrónica es asimétrica, es inexacto decir que se ha transferido completamente un electrón del átomo de hidrógeno al de cloro. Podemos decir que se ha transferido un 17% de una carga elemental.

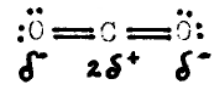
En la molécula de cloruro de hidrógeno hay un único enlace que es covalente polar, y por lo tanto la molécula es polar.

¿Qué sucede cuando en una molécula hay más de un enlace?

Experimentalmente se comprueba que el momento dipolar de la molécula puede ser cero o distinto de cero.

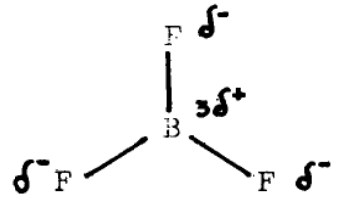
Por ejemplo el momento dipolar del CO_2 es cero, resultado sorprendente a primera vista, ya que por otro lado sabemos que la unión C - O es polar.

El hecho experimental puede ser explicado suponiendo que la molécula de CO_2 tiene una estructura simétrica, es decir que es una molécula lineal en la cual las polaridades de los dos enlaces C - O se anulan mutuamente. La estructura del CO_2 es:



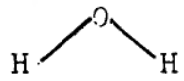
Consideremos otros ejemplos:

Si recordamos la distribución espacial de los orbitales atómicos involucrados en la molécula de BF_3, comprenderemos que ésta no tiene momento dipolar, debido a que dicha molécula tiene una estructura simétrica plana, en la cual se anulan los efectos de los momentos dipolares de los tres enlaces. La estructura es:



Las determinaciones experimentales indican que el μ de esta molécula es nulo.

Sabemos que la molécula de agua no es lineal, por lo tanto cabe esperar que su momento dipolar sea distinto de cero. Los datos experimentales apoyan esta suposición, ya que para el H_2O μ = 1,85 D.



Estos ejemplos nos muestran que el hecho de que una molécula tenga o no momento dipolar diferente a cero depende no sólo de la polaridad de los enlaces, sino también de la geometría de la molécula.

Una molécula tiene momento dipolar cero si en ella existe una simetría en los enlaces tal que los momentos dipolares de ellos se compensen entre sí. Obviamente también tendrá momento dipolar cero si todos los enlaces interatómicos son no polares.

Veamos un último caso:

La molécula de tetracloruro de carbono (CCl_4) tiene momento dipolar cero, pero la sustitución de un solo átomo de Cl por un átomo de H hace que la molécula resultante, cloroformo ($HCCl_3$), tenga un momento dipolar con un valor de 1,02 D.

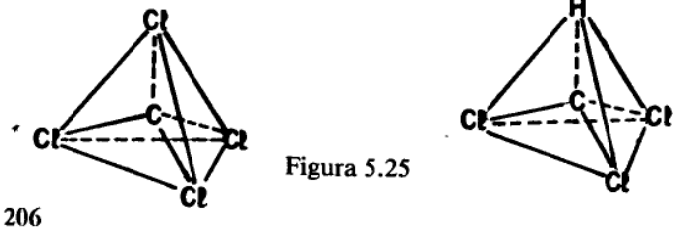


Figura 5.25

La geometría de ambas moléculas es similar, pero en el primer caso se compensan los momentos dipolares de los enlaces y en el segundo caso no.

Ejemplo 13:

Se encuentra experimentalmente que la molécula de N_2O es lineal y su momento dipolar es distinto de cero. ¿Cuál de los siguientes ordenamientos corresponde a esos datos experimentales?

a) N N O
b) N O N

El ordenamiento correcto es N N O, pues en la disposición N O N la polaridad de los enlaces se compensaría y el momento dipolar resultante sería cero.

Ejemplo 14:

La molécula de HF tiene un momento dipolar cuyo valor es 1,91 D. La distancia internuclear es 0,92 A. Calcular la fracción de carácter iónico del enlace.

$$q = \frac{1{,}91 \cdot 10^{-18} \text{ u.e.s. cm}}{0{,}92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2{,}08 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.}$$

$$\delta = \frac{2{,}08 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.}}{4{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s}} = 0{,}43$$

El enlace tiene 43% de carácter iónico.

5.5 *Fuerzas intermoleculares*

De las diversas preguntas que hemos planteado al comienzo de este capítulo, nos resta analizar la que se refería a si las uniones químicas permiten explicar por qué, a la misma temperatura, algunas sustancias son sólidas, mientras que otras son líquidas o gaseosas.

Hemos visto que las fuerzas que mantienen unidos a los iones en los compuestos iónicos se deben a la atracción electrostática entre cargas de signo opuesto. Como se trata de fuerzas intensas, los puntos de fusión y ebullición de estas sustancias serán bastante elevados, pues será necesario entregar una gran cantidad de energía para separar los iones (ver tabla 5.III).

En los sólidos metálicos, la energía necesaria para separar los átomos es menor que en el caso de los compuestos iónicos, tal como podríamos esperar de acuerdo con su estructura (ver tabla 5.III).

En los compuestos moleculares, el pasaje de un estado de agregación a otro no implica la ruptura de uniones entre átomos, ya que las moléculas mantienen su estructura.

Como sabemos, las sustancias moleculares no existen solamente al estado gaseoso, sino también en estados condensados, por lo tanto debe haber fuerzas que mantienen unidas a las moléculas. Tal como lo indican los bajos puntos de fusión y de ebullición, esas fuerzas deben ser relativamente pequeñas, ya que debemos entregar poca energía para separar las moléculas (ver Tabla 5.III).

Tabla 5.III

Sustancia (fórmula)	Tipo de unión en la sustancia	Punto de fusión (°C)
NaCl	iónica	801
LiF	iónica	870
Li	metálica	179
I_2	covalente	114
NH_3	covalente	−78

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, deben existir ciertas fuerzas que actúan entre las moléculas y que son las responsables, por ejemplo, de la cohesión de los sólidos moleculares. Son las denominadas fuerzas intermoleculares o *fuerzas de van der Waals*, llamadas así en homenaje al científico holandés Johannes van der Waals.

Estas fuerzas actúan entre moléculas y son mucho más débiles que las fuerzas correspondientes a las uniones covalentes. Su intensidad, a una cierta temperatura, determina si una sustancia molecular será gaseosa, líquida o sólida a dicha temperatura. Cuanto más intensas sean las fuerzas intermoleculares, más altos serán los puntos de fusión y de ebullición.

Hay tres tipos principales de fuerzas intermoleculares:

a) fuerzas debidas a dipolos transitorios, o fuerzas de London.
b) fuerzas debidas a dipolos permanentes o fuerzas dipolo-dipolo.
c) uniones puente hidrógeno.

a) Fuerzas de London: actúan entre moléculas, sean o no polares, o entre átomos, en el caso de una sustancia monoatómica. Son las responsables de la condensación a temperaturas suficientemente bajas, aun de los gases nobles (que son los que presentan un comportamiento más cercano al del gas ideal). Las fuerzas de London son el resultado de corrimientos momentáneos en la simetría de la nube electrónica de una molécula o de un átomo. Cuando hay una gran cantidad de moléculas, se producen interacciones que dan como resultado una polarización transitoria. Tan pronto como surge una débil carga positiva ($\delta+$) en un extremo de la molécula, ésta induce una débil carga negativa ($\delta-$) en otra molécula cercana a ella, formándose un dipolo inducido o transitorio. Por un instante, hay una fuerza de atracción entre estas moléculas.

Las fuerzas de London son, pues, las fuerzas de atracción entre dipolos fluctuantes en átomos y moléculas que se encuentran muy cercanos entre sí; la intensidad de estas fuerzas es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia; $F_{London} = k.r^{-6}$, y por lo tanto es mucho menor que la de las fuerzas coulómbicas, $F_c = k'.r^{-2}$.

b) Fuerzas dipolo-dipolo: se producen entre moléculas polares debido a la atracción entre los extremos positivos y negativos de moléculas adyacentes. Por ejemplo, en el cloruro de metilo (CH_3Cl) se atraerá la región de mayor densidad electrónica del cloro con la de menor densidad electrónica del grupo metilo de otra molécula.

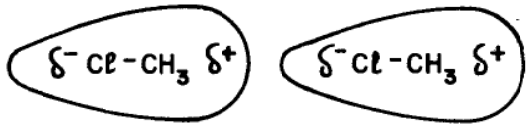


Figura 5.26

Son estas atracciones dipolo-dipolo o las fuerzas de London las que deben ser vencidas para fundir al sólido, y por lo tanto influyen en el punto de fusión. Persisten al estado líquido, influyendo también en el punto de ebullición. Al estado gaseoso, con las moléculas muy separadas, ya no resultan efectivas. Al bajar la temperatura o subir la presión, las moléculas se acercan más unas a otras y las atracciones entre los dipolos ayudan a llevarlas al estado líquido y sólido.

Si comparamos algunas propiedades de compuestos de similar masa molar pero distintos momentos dipolares μ veremos ilustrado el efecto de las fuerzas dipolo-dipolo (Tabla 5.IV).

Tabla 5.IV

Sustancia	Silano	Fosfina	Sulfuro de hidrógeno
Fórmula	SiH_4	PH_3	H_2S
μ (D)	0	0,55	1,10
M (g)	32,1	34,0	34,1
PF (°C)	−185,0	−134,0	−85,6
PE (°C)	−111,0	− 87,8	−60,8

Las fuerzas dipolo-dipolo también nos permiten explicar las atracciones existentes entre un ion positivo o negativo y el extremo de carga opuesta de la molécula de un solvente polar. Esto explicaría la solubilidad de las sustancias iónicas en estos solventes. Cada especie iónica se rodea de un cierto número de moléculas de solvente.

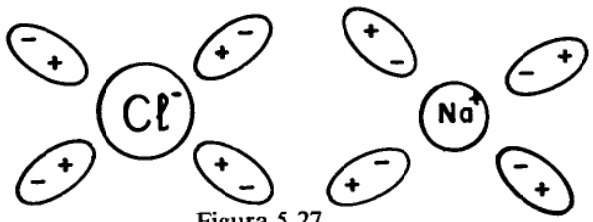


Figura 5.27

La especie iónica se transforma entonces en un ion solvatado (o hidratado en el caso en que el solvente sea el agua).

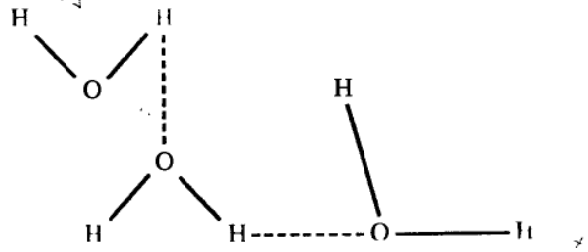
c) Unión por puente hidrógeno: si comparamos el punto de ebullición del fluoruro de hidrógeno con el del fluoruro de metilo, ambos con polaridades similares (momento dipolar casi idéntico), vemos que el primero hierve a 19°C y el otro a -32°C.

Debemos suponer que entre las moléculas de fluoruro de hidrógeno existe otro tipo de fuerza, más intensa que la dipolo-dipolo, que mantiene interrelacionadas a las moléculas y dificulta el pasaje del líquido al estado gaseoso. Es la denominada unión de hidrógeno o unión puente hidrógeno. Esta unión resulta de la atracción entre un átomo de hidrógeno unido covalentemente a un átomo muy electronegativo, en nuestro caso F, y un segundo átomo de F, muy electronegativo, perteneciente a otra molécula.

F—H - - - - F—H - - - - - F—H —— enlace covalente
- - - - enlace puente hidrógeno

El fuerte dipolo que se produce en la unión H-F, con el pequeño átomo de hidrógeno portando una muy baja densidad electrónica, hace que éste sea atraído y actúe como puente con otro átomo electronegativo.

Este tipo de unión también nos permite explicar el alto punto de ebullición del H_2O comparado con los de los otros hidruros de los elementos del grupo VI A.



Las fuerzas intermoleculares más intensas son las de los enlaces puente de hidrógeno. La relación entre las energías de enlace es, aproximadamente:

enlaces covalentes: enlaces de hidrógeno: otras fuerzas intermoleculares
100 : 10 : 1

Los enlaces por puente de hidrógeno se producen solamente entre unos pocos átomos, los más electronegativos, como flúor, oxígeno, nitrógeno y algunas veces cloro.

La fuerza de este tipo de enlace es la principal responsable de las propiedades singulares y únicas del agua y su consecuente influencia en el sistema de soporte de los seres vivos de la Tierra.

En el agua, en estado sólido, cada átomo de oxígeno está unido covalentemente a dos átomos de hidrógeno y por uniones puente de hidrógeno a otros dos átomos de hidrógeno. El resultado es una estructura reticular con mucho espacio interno. En el estado líquido, menos organizado, las moléculas se distribuyen, en parte, en dicho espacio. Este es el motivo por el cual el volumen de una determinada masa de agua es mayor en estado sólido que en estado líquido (ambas a igual temperatura). Como consecuencia de lo dicho podemos explicar por qué el agua se expande al congelarse y por qué el hielo flota en el agua líquida. Recordemos que, en la gran mayoría de los casos, un líquido se contrae al congelarse aumentando la densidad y haciendo, entonces, que el sólido se hunda en el líquido.

El hecho de que el hielo flote en el agua líquida hace que se mantenga en la superficie de los espejos de agua (lagos, lagunas, etc.), actuando como aislante y permitiendo que se mantenga la vida en el agua líquida del fondo.

Los enlaces de hidrógeno pueden formarse no sólo entre átomos de diferentes moléculas, sino también en forma intramolecular. Las grandes moléculas de los sistemas vivientes (ADN, proteínas, etc.) mantienen la estructura que necesitan para cumplir con su función bioquímica específica mediante enlaces de hidrógeno.

Los ejemplos mencionados, agua y macromoléculas biológicas, son más que suficientes para demostrar la importancia de estas fuerzas.

En resumen, las fuerzas intermoleculares, aunque más débiles que las uniones químicas, son importantes factores en la determinación de las propiedades físicas de las sustancias moleculares.

Conclusión

Cuando un químico encuentra una nueva sustancia se pregunta acerca de su estructura. ¿Qué pasos realiza para identificarla? Luego de aislarla (purificarla), recopila datos con el fin de conocer su composición para llegar a obtener su fórmula (mínima y/o molecular). Además trata de obtener información acerca de sus propiedades químicas y físicas, que le permitirán proponer su estructura (tipos de enlaces entre los átomos, geometría molecular, etc.).

Ya hemos destacado que es escaso el número de compuestos que presentan uniones iónicas puras o covalentes puras.

Decimos que un compuesto es iónico si presenta uniones químicas en las que predomina el carácter iónico.

Si el carácter predominante de todas las uniones de un compuesto es covalente, decimos que dicho compuesto es covalente.

También vimos que hay sustancias que presentan sólo uniones metálicas. Existen diferencias entre las propiedades de estos tres tipos de sustancias. Las resumiremos en la tabla 5.V.

Tabla 5.V

Sustancias iónicas	Sustancias covalentes	Sustancias metálicas
1) Estado de agregación a temperatura ambiente y 1 atm: sólido, tienen altos puntos de fusión. Ej: NaCl 803°C.	1) Estado de agregación a temperatura ambiente y 1 atm: gaseoso, líquido o sólido. En general tienen bajo punto de fusión. Ej: $C_{10}H_{22}$ – 29,7°C	1) Estado de agregación a temperatura ambiente y 1 atm: sólido con algunas excepciones (por ej. el Hg que es líquido). En general tienen alto punto de fusión. Ej: Mg 650°C.
2) Más solubles en solventes polares que en no polares. Ej.: NaCl en H_2O	2) Insolubles o muy poco solubles en solventes polares cuando sus moléculas son no polares. Ej: hidrocarburos en agua.	2) Insolubles en agua o reaccionan químicamente con ella.
3) Fundidos o disueltos en agua son buenos conductores de la corriente eléctrica.	3) En general, son malos conductores de la corriente eléctrica.	3) En estado sólido y fundidos son buenos conductores de la corriente eléctrica.

El conocimiento de las características diferenciales de una sustancia permite un acercamiento al conocimiento de su estructura o una corroboración de una estructura propuesta.

Guía de estudio

1. ¿Qué entiende por unión química?
2. ¿Qué representan las estructuras de Lewis?
3. ¿Cómo define electronegatividad? ¿Cómo varía a lo largo de la tabla periódica?
4. ¿Qué tipos de enlaces químicos conoce? ¿Cómo puede caracterizar a cada uno de ellos?
5. ¿Qué entiende por enlace iónico? ¿Entre qué elementos de la tabla periódica se produce?
6. ¿Cómo se explica la unión metálica y en base a ella algunas de las propiedades de los metales?
7. ¿ Qué entiende por enlace covalente? ¿Entre qué elementos de la tabla periódica se produce?
8. ¿Qué entiende por unión covalente dativa?
9. ¿Cuáles son las hipótesis de la TRePEV?
10. ¿Qué entiende por geometría molecular?
11. ¿Qué entiende por geometría electrónica?
12. ¿Cuáles son las características de un enlace σ y cuáles las de un enlace π?
13. ¿Qué entiende por hibridación?
14. ¿Cuántos orbitales atómicos y de qué tipo se necesitan para formar:
    a) 2 orbitales sp?
    b) 3 orbitales sp^2?
    c) 4 orbitales sp^3? ¿Qué valor tienen los ángulos de enlace en cada uno de estos casos?
15. ¿Qué diferencias existen entre la TEV y la TOM?
16. ¿Qué entiende por orbital molecular?
17. ¿Cómo define momento dipolar? ¿En cué unidad se puede medir?
18. ¿Qué relación existe entre la polaridad de los enlaces existentes en una molécula y la polaridad de dicha molécula?
19. ¿Por qué se supuso la existencia de fuerzas intermoleculares?
20. ¿Cómo define:
    a) fuerzas de van der Waals,
    b) fuerzas de London,
    c) atracción dipolo–dipolo,
    d) unión puente hidrógeno,
21. ¿Qué características de una sustancia ayudan a predecir su estructura?

Ejercitación

1. Representar la formación y estructura de los siguientes compuestos iónicos: a) fluoruro de sodio; b) cloruro de bario; c) óxido de calcio.
2. a) ¿Se puede diferenciar en la estructura de un cristal de cloruro de sodio la existencia de moléculas? b) ¿Por qué esta sal funde a altas temperaturas? c) ¿Por qué, cuando se disuelve cloruro de sodio en agua, ésta conduce mejor la corriente eléctrica?
3. Dibujar las estructuras de Lewis para cada uno de los siguientes compuestos, teniendo en cuenta la C.E.E. de cada uno de los átomos que los constituyen.
   a) LiF c) RbI d) $PbCl_4$
   b) $BaBr_2$ e) H_4Ge
4. ¿Cuáles de las siguientes sustancias son iónicas y cuales covalentes? Tener en cuenta la tabla de electronegatividades.
   a) SrF_2 c) PH_3 e) Li_2O
   b) Cl_2O d) O_3 f) Cl_2
5. Dibujar las estructuras de Lewis y las fórmulas desarrolladas de las siguientes moléculas, ninguna de las cuales contiene enlaces múltiples.
   a) H_2O_2 c) CH_3NH_2 d) N_2H_4
   b) C_3H_8 e) S_2Cl_2
6. Dibujar las estructuras de Lewis y las fórmulas desarrolladas de las siguientes moléculas, diferenciando las uniones covalentes comunes de las dativas.
   a) SO_2Cl_2 c) HNO_3 d) H_2CO_3
   b) HClO e) NH_3BF_3
7. Dibujar las estructuras de Lewis y las fórmulas desarrolladas de los siguientes iones: (diferenciando las uniones covalentes comunes de las dativas)
   a) ClO_2^- c) SO_3^{2-} e) PO_4^{3-}
   b) NO_2^- d) HCO_3^- f) BrO_3^-
8. Dibujar las estructuras de Lewis de las siguientes sustancias:
   a) $NaNO_3$ c) $Ba(ClO_3)_2$
   b) K_2SO_4 d) N_2O_5
9. Los elementos A, B y C tienen números atómicos Z; Z + 1; Z + 2. B es un elemento inerte. a) Indicar en qué grupo de la tabla periódica se halla A y en cuál C. b) Escribir la estructura de Lewis y la fórmula mínima de un posible compuesto formado por A y C. c) A forma un compuesto AX con el elemento X ubicado inmediatamente por arriba de A en la tabla periódica. ¿Qué tipo de enlace vinculará a A con X en dicho compuesto? ¿Por qué?

R: a) VIIA, IA (17,1), b) CA, c) covalente.

10. El elemento X pertenece al segundo período y grupo VIA de la tabla periódica. El elemento M tiene número atómico 16. a) Escribir la configuración electrónica de los átomos de cada uno de los elementos mencionados. b) ¿Qué tipo de unión existe entre los átomos en un compuesto formado por X y M? ¿Por qué? c) Escribir la estructura de Lewis del compuesto X_2M. d) Dar la estructura de Lewis del compuesto Na_2MX_3, sabiendo que el número atómico del Na es 11.

11. En la escala de Pauling, las electronegatividades del Si y del F son 1,8 y 4,0 respectivamente. Teniendo en cuenta estos datos, ¿cómo se explica que el momento dipolar de la molécula de SiF_4 sea nulo?

12. Dadas las siguientes sustancias, HF, PH_3, LiCl, Br_2, N_2O_3, K_2S, y utilizando la Tabla de electronegatividades, ordenarlas según carácter iónico creciente de los enlaces.

13. Ordenar los siguientes enlaces teniendo en cuenta su carácter polar decreciente.
   a) oxígeno–sodio
   b) oxígeno–potasio
   c) flúor–calcio
   d) flúor–sodio
   e) oxígeno–hidrógeno
   f) flúor–potasio

14. Utilizando la TRePEV, predecir la geometría molecular y la electrónica de:
   a) NO_3^-
   b) PH_3
   c) H_2S
   d) CO_2

15. Dado el compuesto $(NH_4)_2CO_3$:
   a) escribir la estructura de Lewis, indicando los tipos de uniones involucrados;
   b) justificar según TRePEV la geometría molecular, la electrónica y el

ángulo de enlace del anión y las correspondientes al catión.

16. Las uniones entre los átomos de la molécula de H_2S forman un ángulo de 92°.
    a) ¿Cuáles son los orbitales atómicos involucrados en las uniones H–S?
    b) ¿Qué tipos de enlaces (σ o π) se forman?
    c) ¿Cuál es la geometría de la molécula?

17. Dadas las sustancias Cl_4C^* y H C* H, y sabiendo que la molécula del Cl_4C es tetraédrica y que la molécula H C H es plana, indicar:
    O O

    a) la hibridación de los orbitales atómicos de los átomos marcados con asteriscos.
    b) qué tipos de enlaces se forman.

18. Determinar la cantidad y denominación de los orbitales moleculares que se originan por combinación de:
    a) dos orbitales atómicos s;
    b) tres orbitales p de un átomo con tres orbitales p de otro átomo.

19. Utilizando el diagrama de energía de los orbitales moleculares, indicar la configuración electrónica de la molécula F_2 señalando los enlaces que contribuyen a estabilizar el sistema.

20. Sabiendo que el momento dipolar de la molécula de BF_3 es cero, mientras que el momento dipolar de la molécula de PF_3 es 1,02 D,
    a) proponer una geometría molecular para cada uno de estos compuestos.
    b) señalar qué tipo de orbitales atómicos utiliza el B y el P en los respectivos compuestos.

21. ¿En cuáles de las siguientes sustancias se puede esperar la presencia de enlaces puente H?
    a) PCl_3 d) NH_3 f) NaCl
    b) HBr c) H_2O g) H_2O_2
    c) CH_4

22.

Sustancia	Punto de fusión	Conducción de la corriente eléctrica
A	113° C	sólido: no líquido: no
B	660° C	sólido: si líquido: si
C	680° C	sólido: no líquido: si
D	–7,2° C	sólido: no líquido: no

Clasificar cada una de las sustancias según el tipo de enlace que presumiblemente existe entre los átomos que las forman (iónico, metálico, covalente). Justificar.

CAPITULO 6

NUMERO DE OXIDACION Y NOMENCLATURA QUIMICA

6.1 *Oxido-reducción-Número de oxidación*

Cuando se establece un enlace iónico entre un átomo de un elemento de alta electronegatividad (ejemplo F) con un elemento de baja electronegatividad (ejemplo Na), el átomo de Na pasa a ser el catión Na^+, perdiendo un electrón, mientras que el átomo de F adquiere ese electrón para transformarse en el anión F^-.

$$Na \longrightarrow Na^+ + e^-$$

$$e^- + F \longrightarrow F^-$$

Un gran número de reacciones químicas involucra procesos de este tipo en los que uno o más átomos ceden electrones a uno o más átomos que los aceptan. Estas reacciones se llaman ***reacciones de óxido-reducción.***

El concepto antiguo de oxidación y reducción estaba ligado estrechamente al hecho de que una sustancia tomara o liberara oxígeno al reaccionar. Así, se definía como "oxidación" al proceso por el cual una sustancia se combinaba con oxígeno y "reducción" en el caso que el compuesto eliminara oxígeno. Tomemos por ejemplo un metal como el calcio: al reaccionar con oxígeno se forma óxido de calcio (CaO) y decimos que el calcio ha sufrido una oxidación. Pero si observamos la reacción entre el calcio y el cloro, de la que se obtiene cloruro de calcio ($CaCl_2$), se podría afirmar que el metal ha sufrido una transformación similar; podríamos decir por analogía que el calcio se ha *oxidado* también en este caso. ¿Cuál es la similitud estructural del calcio en ambos compuestos citados?

En ambos casos vemos que ha aparecido un ion positivo: Ca^{2+}, es decir, ***el calcio ha perdido electrones.***

¿Qué ha sucedido con el oxígeno y el cloro en cada caso respectivamente? Se han transformado en $O^=$ y Cl^- respectivamente,a partir de las sustancias simples O_2 y Cl_2.

La similitud existente en el comportamiento de estos no metales consiste en que ambos han ganado electrones.

Por lo tanto podemos definir:

Oxidación: Proceso por el cual una sustancia pierde electrones.
Reducción: Proceso por el cual una sustancia gana electrones.

Estudiemos la reacción entre el bromo y el potasio:

$$2\,K + Br_2 \longrightarrow 2\,KBr \qquad 6.1$$

El potasio ha perdido electrones, en consecuencia se ha oxidado.
El bromo ha ganado electrones. Se ha reducido.

Todo proceso de oxidación estará indefectiblemente acompañado por un proceso de reducción. Ambos se engloban en las reacciones que llamaremos de óxido-reducción (o redox).

Concepto de número de oxidación

El siguiente proceso también constituye una reacción redox:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \qquad 6.2$$

Aquí no es tan sencillo establecer quién ha ganado electrones y quién los ha perdido. Para resolver este tipo de problemas es necesario introducir el concepto de ***número de oxidación,*** que se define como la carga asignada a cada átomo del elemento en cuestión en un compuesto, considerando que todas las uniones químicas en él son iónicas. Esto da lugar a la aparición de valores positivos o negativos para los números de oxidación. Asimismo, pueden aparecer diferentes números de oxidación para un mismo elemento en diferentes compuestos (¿existirá alguna relación entre lo mencionado finalmente con la ley de Dalton de las proporciones múltiples?).

En algunos casos resulta sencillo adjudicar el número de oxidación a un elemento en un dado compuesto. En la reacción 6.1 el potasio pasó de K a K^+; su número de oxidación pasó de cero (0) a uno positivo (+1), mientras que el bromo se ha modificado de Br_2 a Br^- [desde cero (0) a uno negativo (−1) cada átomo]. En cambio en la reacción 6.2 la situación es más compleja. Por razones práctica se usa la definición operacional de número de oxidación, que surge de establecer un conjunto de reglas de asignación para aplicarlas de modo sistemático.

1) A los elementos en su estado no combinado (sustancias simples) se les asigna número de oxidación cero (0).

Ejemplos: metales Fe, Li, Na, Hg
no metales O_2, F_2, N_2, He, P

2) a) Para compuestos neutros, la suma algebraica de los números de oxidación de los elementos involucrados, multiplicados por sus respectivas atomicidades, debe ser igual a cero.

b) Para iones, la suma algebraica de los números de oxidación de los elementos involucrados, multiplicados por sus respectivas atomicidades, debe ser igual a la carga neta del ion.
Recordemos que por atomicidad se entiende el número de átomos de un dado elemento que forman parte de una molécula.

3) El hidrógeno presenta habitualmente número de oxidación + 1.

Ejemplos: HF, HCl, H_2SO_4, H_2O_2

Excepción: cuando se combina con metales dando lugar a compuestos binarios, su número de oxidación es −1.

Ejemplos: LiH, CaH_2, AlH_3

4) El oxígeno presenta habitualmente número de oxidación −2.

Ejemplos: CaO, Na_2O, Na_2SO_4

Excepciones: a) cuando el oxígeno forma peróxidos o peroxiderivados, su número de oxidación es −1.

Ejemplos: Na_2O_2, CaO_2, $Na_2S_2O_8$

b) cuando el oxígeno forma superóxidos, su número de oxidación es −1/2.

Ejemplos: NaO_2, CaO_4

c) cuando el oxígeno se combina con el flúor, su número de oxidación es +2.

Ejemplo: OF_2

5) Los elementos del grupo IA de la tabla periódica presentan en todos sus compuestos el número de oxidación +1.

Ejemplos: NaF, Fr_2SO_4, K_2O_2 (peróxido)

6) Los elementos del grupo IIA de la tabla periódica presentan en todos sus compuestos el número de oxidación +2.

Ejemplos: CaO, $BaSO_4$, BaO_2 (peróxido)

7) a) El elemento más electronegativo, el flúor, presenta en todos sus compuestos el número de oxidación −1.

Ejemplos: NaF, CaF_2, BF_3, NH_4F, PF_5

b) Los elementos Cl, Br y I presentan habitualmente número de oxidación −1.

Ejemplos: NaCl, LiBr, KI, $FeCl_3$

Excepciones: i) Cuando forman compuestos ternarios con oxígeno y

metal o hidrógeno pueden presentar número de oxidación +1, +3, +5 y +7.

Ejemplos: $NaClO_3$, $Ba(BrO_3)_2$, $HClO$, $KClO_4$

ii) Cuando se unen entre sí formando los compuestos llamados interhalógenos, los números de oxidación pueden también tomar los valores +1, +3, +5 y +7.

Ejemplos: IF_7, ICl_3, ClF_3, ICl, BrF

Ejemplos de asignación de números de oxidación.

i) PbO_2 (no es peróxido)
Según la regla 4), para el oxígeno es −2.
Según la regla 2 *a*), si la suma total debe ser cero, entonces:

$$(-2).2 + \text{N° de oxidación del Pb} \;.\; 1 = 0$$

siendo 2 y 1 la atomicidad del oxígeno y del plomo respectivamente

$$\text{N° oxidación del Pb} = \frac{2.2}{1} = +4$$

ii) AlH_3
Según la regla 3) (excepción), para el hidrógeno el número de oxidación es −1. Entonces, por la regla 2 *a*):

$$-1.3 + \text{N° de oxidación del Al} \;.\; 1 = 0$$

siendo 3 y 1 la atomicidad del hidrógeno y del aluminio respectivamente

$$\text{N° oxidación del Al} = \frac{1.3}{1} = +3$$

iii) $HMnO_4$ (no es peroxiderivado)
Según la regla 3), el número de oxidación para el hidrógeno es +1. Según la regla 4), el número de oxidación del oxígeno es −2.
Entonces, teniendo en cuenta la regla 2 *a*):

$$(+1).1 + \text{N° de oxidación del Mn} \;.\; 1 + (-2).4 = 0$$

siendo 1,1 y 4 la atomicidad del hidrógeno, manganeso y oxígeno respectivamente

$$\text{N° oxidación del Mn} = \frac{-1 + 8}{1} = +7$$

iv) SO_3^{2-}
Según la regla 4), el número de oxidación para el oxígeno es −2. Según la regla 2 *b*), la suma total debe resultar −2. Entonces:

$$\text{N° de oxidación del S} \;.\; 1 + (-2).3 = -2$$

donde 1 y 3 corresponden a la atomicidad del azufre y del oxígeno respectivamente.

$$\text{N° oxidación del S} = \frac{-2 + 6}{1} = +4$$

v) C_6H_{12}
Según la regla 3), para el hidrógeno el número de oxidación es +1. De acuerdo con 2 *a*):

$$\text{N° de oxidación del C} \;.\; 6 + 1 \;.\; 12 = 0$$

siendo 6 y 12 la atomicidad del carbono y del hidrógeno respectivamente.

$$\text{N° oxidación del C} = \frac{-12}{6} = -2$$

Retomando ahora la ecuación 6.2, podemos establecer los números de oxidación de los distintos elementos en reactivos y productos.

Sustancia	Elemento	N° de oxidación	
CH_4	H	+1	regla 3)
CH_4	C	−4	regla 2 a)
O_2	O	0	regla 1)
CO_2	O	−2	regla 4)
CO_2	C	+4	regla 2 a)
H_2O	O	−2	regla 4)
H_2O	H	+1	regla 3)

De lo anterior podemos establecer que los elementos involucrados en estos compuestos presentan los siguientes números de oxidación:

	reactivos	productos
Carbono	−4	+4
Hidrógeno	+1	+1
Oxígeno	0	−2

Es decir que el hidrógeno no ha cambiado su número de oxidación al ocurrir la reacción. En cambio, el carbono ha aumentado su número de oxidación pasando de −4 a +4, o sea que ha perdido electrones; el oxígeno a su vez ha disminuido su número de oxidación de 0 a −2, ganando electrones. De acuerdo al concepto discutido anteriormente, el carbono ha sufrido "oxidación", mientras que el oxigeno ha experimentado "reducción".

Podemos ahora aplicar la definición de óxido-reducción de la siguiente manera:

Proceso de oxidación es aquel donde el número de oxidación del elemento considerado aumenta.
Proceso de reducción es aquel donde el número de oxidación del elemento considerado disminuye.

Jerarquía de números de oxidación

Hasta aquí se ha realizado una presentación que podríamos denominar clásica para estudiar el modo de asignación de números de oxidación a los elementos que forman un dado compuesto químico. Sin embargo, dicha presentación puede no resolver algunos casos que podríamos llamar conflictivos (observar que cada vez que se escribió un peróxido tuvo que ser aclarado).

Como un ejemplo de caso conflictivo detengámonos en el compuesto OF_2. Esta fórmula origina la siguiente pregunta: ¿actúa el flúor con número de oxidación $+1$ y el oxígeno con -2 o el flúor lo hace con -1 y el oxígeno con $+2$?

Las siguientes reglas jerárquicas, que, como su nombre lo indica deben ser aplicadas en orden prioritario desde i) hasta vi), permitirán dar una respuesta segura a la mayoría de los casos conflictivos que pueden presentarse en la química inorgánica, y son básicamente las mismas que hemos estudiado, solo que ahora estarán ordenadas por importancia de aplicación.

i) La suma de los números de oxidación de todos los átomos de una molécula o ion debe igualar la carga neta total (cero para especies eléctricamente neutras).
ii) Los átomos de los metales de los grupos IA y IIA tienen número de oxidación $+1$ y $+2$ respectivamente.
iii) Los elementos hidrógeno y flúor tienen asignado número de oxidación $+1$ y -1 respectivamente.
iv) El oxígeno tiene asignado número de oxidación -2.
v) Los átomos de los elementos del grupo VIIA tienen asignado número de oxidación -1.
vi) En compuestos binarios, los átomos de los grupos VIA y VA tienen asignado números de oxidación -2 y -3 respectivamente.

Si dos o más reglas de este listado entran en conflicto, la que se presenta primero tiene prioridad de ser aplicada. De esta manera para el caso planteado anteriormente (OF_2), surge de la priorización de la regla iii) con respecto a la iv) que el oxígeno actúa con estado de oxidación $+2$.

Si se produce un conflicto dentro del mismo grupo de elementos el elemento más liviano es el que sigue la regla. Por ejemplo, en el compuesto ICl el iodo actúa con estado de oxidación $+1$ como consecuencia de priorizar al elemento más liviano en la regla v).

Si una molécula o ion contiene un elemento no incluído explícitamente en las reglas, su número de oxidación se encuentra por diferencia. Por

ejemplo, el número de oxidación del nitrógeno es $+3$ en la especie NO_2^- porque cada átomo de oxígeno actúa con -2 y la suma algebraica de los números de oxidación debe resultar -1.

Esta presentación de los números de oxidación no invalida la sistemática realizada anteriormente, sino que puede considerarse complementaria.

6.2 *Nomenclatura química de compuestos inorgánicos*

El problema que intentamos resolver a esta altura, utilizando los conocimientos adquiridos respecto a la estructura atómica y molecular y las uniones químicas, se puede plantear a través de las siguientes preguntas:

a) Dado el nombre de un compuesto ¿cuál es su fórmula?
b) Dada su fórmula ¿cómo lo nombramos?

Es intención de los autores sistematizar, dentro de lo posible, la nomenclatura de la química inorgánica para que todos hablemos el mismo "idioma". Es necesario mencionar que, periódicamente, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) realiza revisiones y recomendaciones acerca de las reglas de la nomenclatura, por lo que el desarrollo del presente tema está basado en las pautas generales de dicho organismo.

Veremos a continuación una serie de reglas que abarcan a todos los compuestos sencillos, pero se debe aclarar que el uso histórico prolongado hace que a muchos compuestos se los siga denominando con su nombre más común, como por ejemplo agua al H_2O, amoníaco al NH_3 y ácido sulfúrico al H_2SO_4.

Compuestos binarios

En las fórmulas de los compuestos binarios el elemento menos electronegativo se escribe a la izquierda de la fórmula.

Trataremos aquí los compuestos binarios que se forman entre metales y no metales y, particularmente, los que resultan de la combinación de metales o no metales con hidrógeno u oxígeno.

a) Compuestos con hidrógeno
1) De metales
Se nombran hidruros del metal correspondiente. Ejemplos:

$$CaH_2,\ LiH,\ AlH_3$$

Sus nombres son hidruro de calcio, hidruro de litio e hidruro de aluminio, respectivamente.
En el caso de un elemento que pueda presentar hidruros con dos números de oxidación diferentes como el hierro ($+2$ y $+3$), se distinguen de la siguiente manera:

FeH_2 hidruro de hierro (II)
FeH_3 hidruro de hierro (III)

Con un numeral romano entre paréntesis se indica el número de oxidación del elemento *(Numeral de Stock)*. Si el metal posee un solo número de oxidación no es necesario utilizar dicho numeral.
Para establecer la fórmula a partir del nombre, se colocan tantos átomos de hidrógeno como indique el número de oxidación del metal.

Ejemplos: fórmulas de hidruro de potasio KH
hidruro de titanio (III) TiH_3
hidruro de cobre (II) CuH_2

2) De no metales

Se nombran como no metal... uro de hidrógeno. Muchos de ellos también son denominados hidrácidos, por ser de naturaleza ácida. En general, la regla vale para los no metales del grupo VIA (excepto oxígeno) y VIIA.

Ejemplos: HCl cloruro de hidrógeno
H_2S sulfuro de hidrógeno
H_2Se seleniuro de hidrógeno
HI ioduro de hidrógeno

Excepciones:

En el grupo IIIA	B_2H_6	diborano
En el grupo IVA	SiH_4	silano
En el grupo VA	NH_3	se conserva amoníaco
	PH_3	fosfano o fosfina
	AsH_3	arsano o arsina
En el grupo VIA	H_2O	Agua

Para indicar la fórmula de un compuesto de este tipo, dado su nombre, se colocan tantos átomos de hidrógeno como indique el número de oxidación del no metal.

Ejemplo : bromuro de hidrógeno Número de oxidación del Br = −1.
Fórmula HBr

En la nomenclatura antigua se denominaba como ácido no metal... *hídrico*.

Ejemplo: ácido sulfhídrico, H_2S ¿por qué?

b) Compuestos con oxígeno

1) De metales

Se nombran como óxidos del metal correspondiente

CaO óxido de calcio
Na_2O óxido de sodio

Cuando existe más de un número de oxidación posible del metal, se nombra

Cr_2O_3 óxido de cromo (III)
CrO óxido de cromo (II)

Una alternativa en la nomenclatura moderna permite recurrir a la atomicidad:

Ejemplo: Cr_2O_3 trióxido de dicromo
MnO_2 dióxido de manganeso

Para establecer la fórmula a partir del nombre, se debe conocer el número de oxidación del metal, y además recordar que el oxígeno actúa con el número de oxidación −2.

Tabla 6.I

	Número de oxidación del metal	Fórmula	Ejemplo
Oxido de metal (I)	+1	M_2O	Li_2O
Oxido de metal (II)	+2	M_2O_2 (se simplifica a MO)	CaO
Oxido de metal (III)	+3	M_2O_3	Al_2O_3
Oxido de metal (IV)	+4	M_2O_4 (se simplifica a MO_2)	SnO_2
Oxido de metal (V)	+5	M_2O_5	V_2O_5
Oxido de metal (VI)	+6	M_2O_6(se simplifica a MO_3)	CrO_3

NOTA: Debemos aclarar que las simplificaciones no pueden efectuarse en todos los casos.

2) De no metales

Se nombran como óxidos del no metal correspondiente.

Ejemplo: B_2O_3 óxido de boro

Cuando hay más de un estado de oxidación se usan los numerales de Stock para indicar cuál corresponde:

Ejemplo: P_2O_3 óxido de fósforo (III)
P_2O_5 óxido de fósforo (V)

En este caso también se puede nombrar los compuestos, usando la atomicidad:

P_2O_3 trióxido de difósforo
P_2O_5 pentóxido de difósforo

Para obtener la fórmula a partir del nombre se usa el mismo esquema de la tabla 6.I.

Tabla 6.II

	Número de oxidación del no metal (X)	Fórmula	Ejemplo
Oxido de no metal (I)	+1	X_2O	Cl_2O
Oxido de no metal (II)	+2	XO	CO
Oxido de no metal (III)	+3	X_2O_3	N_2O_3
Oxido de no metal (IV)	+4	XO_2	CO_2
Oxido de no metal (V)	+5	X_2O_5	N_2O_5
Oxido de no metal (VI)	+6	XO_3	SO_3

c) Compuestos de no metal y metal
Se sustituye en este caso el hidrógeno por un metal.
Se nombran como no metal... *uro* del metal.

Ejemplos:

KCl	Cloruro de potasio
SnI_4	Ioduro de estaño (IV)
$PbBr_2$	Bromuro de plomo (II)

Para obtener la fórmula a partir del nombre se sigue el mismo criterio que en los casos anteriores.

Ejemplo: sulfuro de cobre (I)

el azufre posee número de oxidación −2
el cobre posee número de oxidación +1
} Cu_2S

Compuestos ternarios

a) Hidróxidos
Cuando se combinan los óxidos metálicos con el agua, dan lugar a la formación de compuestos ternarios del tipo:

$$M(OH)_x$$

donde M representa a un metal y OH^- el ion hidróxido.
Se nombran como hidróxidos del metal correspondiente, utilizando numerales de Stock cuando dicho metal pueda presentarse con más de un estado de oxidación posible.

Ejemplos:

NaOH	hidróxido de sodio
$Fe(OH)_2$	hidróxido de hierro (II)
$Fe(OH)_3$	hidróxido de hierro (III)

La fórmula se obtiene a partir del nombre colocando tantos iones hidróxido como indique el número de oxidación del metal. El metal se coloca a la izquierda.

Ejemplos:
hidróxido de plata (la plata presenta número de oxidación +1)

AgOH

hidróxido de aluminio (el aluminio presenta número de oxidación +3)

$Al(OH)_3$

b) Oxoácidos
Corresponden a compuestos de la forma:

Hidrógeno-Oxígeno-No metal

aunque en la fórmula se indican como

$H_aX_bO_c$ donde X indica no metal.

Se pueden tratar siempre como compuestos derivados del anión

$$X_bO_c{}^{a-}$$

y su nombre será: no metal... *ato* de hidrógeno.
Si hay ambigüedad en el número de oxidación del no metal se agrega como numeral de Stock:

Ejemplo:

		Nomenclatura antigua
H_2SO_3	sulfato (IV) de hidrógeno o trioxosulfato de dihidrógeno.	ácido sulfuroso
H_2SO_4	sulfato (VI) de hidrógeno o tetraoxosulfato de dihidrógeno.	ácido sulfúrico

Las terminaciones *oso* e *ico* se utilizaron en la nomenclatura antigua para designar respectivamente, el menor y mayor número de oxidación del no metal.

Para obtener la fórmula a partir del nombre se debe seguir la siguiente regla (hay excepciones):
Si el número de oxidación del no metal es impar, la molécula del compuesto tendrá un solo átomo de hidrógeno y si es par tendrá dos átomos de hidrógeno.

Ejemplos:
Para el cloro pueden aparecer números de oxidación impares: +1; +3; +5; +7. Las fórmulas siempre serán del tipo:

$HClO_x$

El número de átomos de oxígeno se obtendrá empleando la regla de la suma de los números de oxidación.

	Nombre antiguo	Fórmula	Nombre moderno
Clorato (I)	ácido hipocloroso	$HClO$	monoxoclorato de hidrógeno
Clorato (III)	ácido cloroso	$HClO_2$	dioxoclorato de hidrógeno
Clorato (V)	ácido clórico	$HClO_3$	trioxoclorato de hidrógeno
Clorato (VII)	ácido perclórico	$HClO_4$	tetraoxoclorato de hidrógeno

NOTA: ...oxo significa el número de átomos de oxígeno que contiene la fórmula.

Para el selenio, que tiene números de oxidación +4 y +6, las fórmulas de los oxoácidos serán del tipo:

H_2SeO_x

	Nombre antiguo	Fórmula	Nombre moderno
Seleniato (IV)	ácido selenioso	H_2SeO_3	trioxoseleniato de dihidrógeno
Seleniato (VI)	ácido selénico	H_2SeO_4	tetraoxoseleniato de dihidrógeno

Notas adicionales:

i) Se suelen emplear prefijos orto, meta y piro, de acuerdo a los diferentes grados de hidratación de los ácidos. Por ser aún de uso común, aclaramos aquí su constitución: si tomamos al ácido fosfato (V) de hidrógeno, la forma más sencilla será, según la regla expuesta, HPO_3. Sin embargo, según el grado de hidratación puede aparecer una familia de ácidos fosfóricos.

		Relación óxido/agua
$P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\ HPO_3$	metafosfórico	1:1
$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2\ H_3PO_4$	ortofosfórico	1:3
$P_2O_5 + 2H_2O \longrightarrow H_4P_2O_7$	pirofosfórico	1:2
o $2H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$		

ii) Se suele usar el prefijo *hipo* para designar el número de oxidación inferior del no metal, cuando éste presenta más de dos valores posibles de número de oxidación

Ejemplos:

$H_2N_2O_2$	ácido hiponitroso	N(I)
H_3PO_2	ácido hipofosforoso	P(I)

Cuando el no metal que forma el oxoácido puede presentar más de tres números de oxidación, en la nomenclatura antigua se emplearon los

prefijos *hipo* y *per* para el mínimo y el máximo número de oxidación. respectivamente.

c) Sales de oxoácidos u oxosales
Provienen de reemplazar el hidrógeno por el metal en los oxoácidos. Se sigue el mismo esquema de nomenclatura que para los oxoácidos.

Ejemplos:

$SnSO_3$	sulfato(IV) de estaño(II)
$Cu(NO_3)_2$	nitrato(V) de cobre(II)

Para obtener la fórmula a partir del nombre, conviene obtener previamente el oxoácido correspondiente, y luego reemplazar los hidrógenos por el metal.

Ejemplo: Nitrato(V) de hierro(III)
El nitrato(V) de hidrógeno será HNO_x con $x = 3$ (ver reglas correspondientes a oxoácidos). Luego, la fórmula del oxoácido será HNO_3. Como el Fe(III) requiere tres aniones NO_3^- para su neutralización, se obtiene

$Fe(NO_3)_3$

Otro ejemplo: Silicato(IV) de bario
El silicato(IV) de hidrógeno será H_2SiO_3; el Ba, cuyo número de oxidación es +2, requiere un anión silicato (SiO_3^{-2}) para su electroneutralidad. Por lo tanto, la fórmula será:

$BaSiO_3$

d) Sales ácidas de no metal*uros* de metales
Se antepone la palabra hidrógeno al anión.

Ejemplos:

$NaHS$	hidrógeno sulfuro de sodio
$Cu(HS)_2$	hidrógeno sulfuro de cobre(II)

Para obtener la fórmula se sigue la misma regla que para los no metaluros de metales.

Ejemplo:

hidrógeno sulfuro de estaño (IV)

$Sn(HS)_4$

Compuestos cuaternarios

a) Sales ácidas de oxosales
Se antepone la palabra hidrógeno al nombre del anión.

$NaHSO_3$	Hidrógeno sulfato(IV) de sodio
KH_2PO_4	dihidrógeno fosfato(V) de potasio

Para obtener la fórmula a partir del nombre se debe conocer el número de oxidación del metal y la carga del anión correspondiente.

Ejemplo:

hidrógeno carbonato de cobre(II)

El hidrógeno carbonato es el anión proveniente del carbonato de hidrógeno: H_2CO_3. Dicho anión será HCO_3^-.
Por lo tanto la fórmula final será:

$$Cu(HCO_3)_2$$

b) Sales básicas (oxi e hidroxisales)

Se pueden considerar como combinación de oxisales provenientes de oxoácidos y óxidos e hidróxidos del mismo metal.

Ejemplo:

$CuCO_3.Cu(OH)_2$ hidroxicarbonato de cobre (II)

$CuCO_3.CuO$ oxicarbonato de cobre (II)

Guía de estudio

1. Describir la evolución del concepto de oxidación y reducción.
2. Definir número de oxidación.
3. ¿Cuáles son las reglas que deben ser tenidas en cuenta para asignar el número de oxidación de un dado elemento en un compuesto?
4. Discutir acerca de la necesidad de una sistematización de la nomenclatura en las ciencias químicas.
5. ¿Qué tipo de compuestos binarios conoce y cómo los nombra?
6. ¿Qué tipo de compuestos ternarios conoce y cómo los nombra?
7. ¿Qué tipo de compuestos cuaternarios conoce y cómo los nombra?
8. Discutir sobre las ventajas y desventajas de la nomenclatura antigua y la moderna en forma comparativa.

Ejercitación

1. Establecer el número de oxidación para los distintos elementos en los siguientes compuestos e iones:
   a) NH_3 ; HBr
   b) FeH_3 ; SrH_2
   c) N_2O_5 ; SO_3 ; MgO ; Cu_2O ; Cr_2O_3 ; CrO_3 (no hay peróxidos)
   d) KOH ; $Ni(OH)_2$; H_2SO_3 ; H_3PO_4 ; H_4SiO_4 (no hay peróxidos)
   e) HPO_4^{2-} ; $H_2PO_4^-$; PO_4^{3-} ; NO_2^- ; IO
   f) $ZnSO_4$, Na_3PO_4, $K_2Cr_2O_7$

2. En las siguientes reacciones de óxido-reducción, identificar los elementos que cambian su número de oxidación

   a) $C_2H_6 + 13/2\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$
   b) $UO_3 + H_2 \longrightarrow UO_2 + H_2O$
   c) $CaH_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$
   d) $Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + HCl$

3. Nombrar:

   CsH ; MgH_2 ; PbH_4 ; SnH_2

4. Escribir las fórmulas de:

   Hidruro de estroncio
   Hidruro de manganeso(II)
   Hidruro de cobre(I)
   Hidruro de bismuto(III)

5. Nombrar:

   HF ; HI ; H_2Se

6. Escribir las fórmulas de:

   Seleniuro de hidrógeno
   Bromuro de hidrógeno

7. Nombrar:

   Co_2O_3 ; Cu_2O ; ZnO ; La_2O_3 ; PbO_2 ; MoO_3

8. Escribir las fórmulas de:

   Oxido de cesio
   Oxido de berilio
   Oxido de paladio(II)
   Oxido de mercurio (I)
   Oxido de uranio (VI)

9. Nombrar:
   As_2O_5; I_2O_7; SO_2; N_2O_5; CO

10. Escribir las fórmulas de:

    Oxido de boro
    Oxido de nitrógeno (III)
    Oxido de azufre (VI)
    Oxido de carbono (IV)

11. Nombrar
    Fe Br_3; $BaCl_2$; $TiCl_4$; $CdCl_2$; $BiCl_3$; NiS; MnS; Ag_2S; $CoBr_2$

12. Escribir las fórmulas de:

    Fluoruro de estroncio
    Sulfuro de calcio
    Bromuro de hierro (II)
    Ioduro de cobre (II)

13. Nombrar

    HBO_2; H_2CO_3; HPO_3; H_2SO_3; $HBrO_3$; $HClO_3$

14. Escribir las fórmulas de:

    Bromato (III) de hidrógeno
    Nitrato (III) de hidrógeno
    Ortosilato (III) de hidrógeno

15. Nombrar con prefijos orto, meta, piro, los siguientes ácidos:

    HPO_2; $H_4P_2O_7$; H_2SiO_3; H_4SiO_4; $H_6Si_2O_7$

16. Nombrar:

NH_4NO_3; $FeSO_4$; $Fe_2(SO_4)_3$; $Mg(ClO)_2$; $Ba(PO_3)_2$

17. Escribir las fórmulas de:

Nitrato (V) de manganeso (II)
Ortofosfato (V) de cobalto (III)
Sulfato (VI) de talio (I)
Bromato (VII) de cadmio
Iodato (III) de cinc
Sulfato (IV) de oro (III)

18. Nombrar:

AgHS; $Mn(HS)_2$; $Cr(HS)_3$; $Ti(HS)_4$

19. Escribir las fórmulas de:

Hidrógeno sulfuro de plomo (IV)
Hidrógeno sulfuro de antimonio (III)

20. Nombrar:

$Mn(HCO_3)_2$; $Ca(HSO_4)_2$; Na_2HPO_4

21. Escribir las fórmulas de:

Hidrógeno carbonato de cadmio
Hidrógeno sulfato (VI) de hierro (II)
Hidrógeno fosfato (V) de sodio
Dihidrógeno fosfato (III) de litio
Oxicarbonato de plomo (II)
Hidroxicarbonato de estaño (IV)
Oxicloruro de cinc
Hidroxicloruro de calcio

CAPÍTULO 7

SOLUCIONES

Introducción

Hasta ahora, por razones didácticas, hemos hablado de sustancias al estado "puro", agua, etanol, cloruro de sodio, oxígeno, etc.; sin embargo, muy pocas veces las sustancias se encuentran como tales en la naturaleza. Generalmente se las encuentra mezcladas y es trabajo del hombre el separar sustancias puras de esas mezclas, para luego utilizarlas en el laboratorio o en la industria.

Como ya discutimos, las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas. El aire formado por nitrógeno, oxigeno y un pequeño porcentaje de otras sustancias es un ejemplo de una solución gaseosa.

El agua de mar (no el mar) es un ejemplo de una solución liquida. Una amalgama es una solución sólida de mercurio en otro metal o una solución liquida de un metal en mercurio. Una aleación es una solución sólida de metales, por ejemplo, el latón (cobre y zinc).

Numerosas reacciones quimicas se verifican cuando los reactivos se hallan en solución. Las soluciones liquidas proveen un medio conveniente de poner en contacto cantidades de reactivos cuidadosamente medidas. Se habla de solución *binaria* cuando está formada por dos componentes, por ejemplo, agua azucarada; *ternaria* si son tres componentes, por ejemplo, agua, azúcar y alcohol.

En el estudio de las soluciones binarias es útil emplear los términos *soluto* y *solvente;* en general suele llamarse solvente al componente que se halla en mayor proporción en masa. Por ejemplo, si tenemos una solución formada por 1 g de iodo y 200 g de cloroformo, el soluto es el iodo y el cloroformo es el solvente. Otro criterio consiste en denominar solvente al componente cuyo estado de agregación coincide con el de la solución formada. Por ejemplo, si tenemos una solución liquida formada por 150 g de quinina (sólida) y 100 g de alcohol (liquido), este último puede considerarse como el solvente.

Como se infiere, estas denominaciones de soluto y solvente son arbitrarias y sólo responden a razones de conveniencia práctica, ya que no hay diferencia conceptual entre ambos términos. En una solución, las par

ticulas que corresponden al soluto y al solvente están mezcladas en toda su masa.

En particular, cuando uno de los componentes de una solución es el agua, se considera que ésta es el solvente. Esto se debe a que son muchas y muy importantes las reacciones químicas que tienen lugar en solución acuosa, por ejemplo, todas las que se producen en las células de los organismos animales y vegetales.

De acuerdo con lo dicho, si a 90 g de agua se le agrega 10 g de H_2SO_4, se obtiene un sistema homogéneo; por otra parte, si a 10 g de agua se le agrega 90 g de H_2SO_4, también se obtiene un sistema de una sola fase líquida. ¿Cuál es el solvente en cada caso?

En ambos casos se considera que el solvente es el agua.

NOTA: cuando mencionamos agua, nos referimos a la sustancia **agua (agua destilada).**

7.1 *Formas de expresar concentración*

Llamamos concentración de una solución a la relación entre la cantidad de soluto y la del solvente o la de la solución. Existen diferentes formas de expresar la concentración de una solución.

% m/m: (porcentaje masa-masa o porciento en masa) indica cuántos gramos de soluto están disueltos cada 100 g de solución. Es también habitual el uso de la expresión por ciento en peso, pues el valor numérico del peso de un cuerpo expresado en gramos-fuerza es igual al valor numérico de la masa de dicho cuerpo expresada en g (gramo masa), siempre que se mida dicho peso a 45 grados de latitud y a nivel del mar. En realidad, es más correcto referirse a la masa, ya que esta propiedad no depende del lugar en que se efectúa la medición.

Cuando se indica que una solución tiene una concentración 5,00 % m/m se quiere expresar que en 100 g de solución están disueltos 5,00 g de soluto.

5,00 % m/m = 5,00 g soluto/100 g solución.

Ejemplo 1:

Una solución contiene 30 g de NaCl en 80 g de solución.
Expresar la concentración en a) g soluto/100 g de agua; b) % m/m

a) Si 80 g de solución contienen 30 g de NaCl (soluto), habrá:

80 g solución − 30 g de soluto = 50 g solvente

Por lo tanto

50 g de agua	_____	30 g soluto
100 g de agua	_____	x = 60 g soluto

La solución tiene una concentración de 60 g de soluto/100 g de agua

b) Si:

80 g solución	_____	30 g soluto
100 g solución	_____	x = 38 g soluto

La solución tiene una concentración 38 % m/m.

Dado que los líquidos se pueden medir y trasvasar en forma simple, es conveniente en el trabajo químico cuantitativo utilizar las concentraciones expresadas en forma tal que podamos determinar la cantidad de soluto midiendo simplemente el volumen de solución en el cual está disuelto. Por eso es frecuente expresar la concentración de una solución en función de su volumen. Para ello definimos otras formas de expresar la concentración de una solución.

% m/V: indica cuántos gramos de soluto están disueltos cada 100 cm^3 de solución.

Ejemplo 2:

Si 100 cm^3 de una solución contienen 2,00 g de soluto, entonces la concentración de dicha solución es 2,00 % m/V.
¿Qué masa de soluto estará contenida en 30,0 cm^3 de la solución anterior?

Si:

100 cm^3 solución	_____	2,00 g soluto
30,0 cm^3 solución	_____	x = 0,60 g soluto

***M (molaridad)*:** Como hemos visto, la unidad de cantidad de materia es el mol, y con ella trabajamos habitualmente en Química, por lo tanto es muy usual utilizar soluciones cuyas concentraciones están expresadas en: moles de soluto/dm^3 de solución. Esta relación es la Molaridad, y se simboliza con la letra M.

Ejemplo 3:

Se desea preparar 1,00 dm^3 de solución 0,200 M de NaCl.
Calculamos la masa de soluto necesaria:

1,00 mol NaCl	_____	58,5 g NaCl
0,200 mol NaCl	_____	x = 11,7 g NaCl

NOTA: para preparar esta solución, se disuelve la masa calculada en agua, y luego se completa con agua hasta un volumen total de 1000 cm^3. Debe puntualizarse que esto no es lo mismo que disolver el soluto en 1000 cm^3 de agua. Cuando dos materiales se mezclan homogéneamente, la masa del sistema final es igual a la suma de las masas iniciales. En cambio, el volumen del sistema obtenido, en general, resulta menor que la suma de los volúmenes iniciales. En muchos casos esta contracción volumétrica no es muy significativa, y se considera entonces que los volúmenes son aditivos.

Ejemplo 4:

¿Cuántos gramos de soluto se necesitan para preparar 20,0 cm^3 de solución 5,00 % m/V? ¿Qué molaridad tiene la solución obtenida si el soluto es NaCl?

5,00 % m/V = 5,00 g soluto/100 cm^3 de solución. Entonces si:

100 cm^3 solución _____ 5,00 g soluto
20,0 cm^3 solución _____ x = 1,00 g soluto

Si:

58,5 g soluto _____ 1,00 mol soluto
5,00 g soluto _____ x = 0,085 mol soluto

100 cm^3 solución _____ 0,085 mol soluto
1000 cm^3 solución _____ x = 0,850 mol soluto

Por lo tanto la solución preparada es 0,850 M.

Otra forma de resolver el mismo problema:

58,5 g soluto _____ 1,00 mol soluto
1,00 g soluto _____ x = 0,0170 mol soluto

20 cm^3 solución _____ 0,0170 mol soluto
1000 cm^3 solución _____ x = 0,850 mol soluto

Ejemplo 5:

¿Cuál es la molaridad de una solución acuosa que contiene 10,6 g de Na_2SO_4 en 100 cm^3 de solución?

masa de un mol de soluto = (2.23 + 32 + 4.16) g = 142 g

142 g soluto _____ 1 mol soluto
10,6 g soluto _____ x = 0,070 mol soluto

Si:

100 cm^3 solución _____ 0,070 mol soluto
1000 cm^3 solución _____ x = 0,70 mol soluto

Se trata de una solución 0,70 M.

Ejemplo 6:

Se quiere preparar 500 cm^3 de solución acuosa de H_2SO_4 30,0 % m/m. Sabiendo que la densidad de la solución es de 1,20 $g.cm^{-3}$, calcular: a) La masa de soluto y solvente necesarios, b) la concentración de dicha solución expresada en g soluto/100 g solvente, c) la concentración expresada en % m/V, d) la molaridad.

a) El dato de la concentración de la solución a preparar está dado en masa de soluto y masa de solución. Queremos averiguar las masas de soluto y solvente para preparar un determinado volumen de solución, por lo tanto haremos uso del dato de la densidad, que relaciona la masa de solución con el volumen de solución:

1 cm^3 solución _____ 1,20 g solución
500 cm^3 solución _____ x = 600 g solución

Como vimos: 30,0 % m/m = 30,0 g soluto/100 g solución

Entonces:

100 g solución _____ 30,0 g soluto
600 g solución _____ x = 180 g soluto

600 g solución − 180 g soluto = 420 g solvente

b)

420 g solvente _____ 180 g soluto
100 g solvente _____ x = 43,0 g soluto

La concentración de la solución es 43,0 g soluto/100 g solvente.

c)

500 cm^3 solución _____ 180 g soluto
100 cm^3 solución _____ x = 36,0 g soluto

La concentración de la solución es 36,0 % m/V.

d)

masa de un mol de soluto = 98 g

Entonces:

98 g soluto	_____	1 mol soluto
180 g soluto	_____	x = 1,80 mol soluto

Por lo tanto:

500 cm^3 solución	_____	1,80 mol soluto
1000 cm^3 solución	_____	x = 3,60 mol soluto

Se trata de una solución 3,60 M.

***% V/V* (por ciento volumen-volumen): se define como el volumen de soluto que se encuentra disuelto en 100 cm^3 de solución.**

Ejemplo 7:

Se tiene una solución que contiene 18,0 cm^3 de etanol y 202 cm^3 de metanol. ¿Cuál es su concentración expresada en: a) cm^3 de etanol/100 cm^3 metanol; b) % V/V?

a)

202 cm^3 metanol	_____	18,0 cm^3 etanol
100 cm^3 metanol	_____	x = 8,9 cm^3 etanol

La concentración de la solución es 8,9 cm^3 etanol/100 cm^3 metanol.

b) Los volúmenes se consideran aditivos (en este caso particular esto se cumple por tratarse de dos sustancias estructuralmente muy semejantes).

18,0 cm^3 + 202 cm^3 = 220 cm^3

220 cm^3 solución	_____	18,0 cm^3 etanol
100 cm^3 solución	_____	x = 8,20 cm^3 etanol

La concentración de la solución es 8,20% V/V.

Se ha considerado el etanol como soluto, ya que está en menor proporción. Esta forma de expresar la concentración suele utilizarse cuando los componentes de la solución son liquidos (y la solución también).

La forma más directa de preparar una solución es a partir del soluto y el solvente puros. Sin embargo resulta práctico en el laboratorio disponer de soluciones acuosas de los reactivos que se usan con mayor frecuencia, y a partir de ellas obtener otras de distinta concentración. El procedimiento se denomina *dilución.*

Veremos algunos ejemplos de dilución y mezcla de soluciones:

Ejemplo 8:

Se desea preparar 30,0 cm^3 de solución 3,0 M de HNO_3, partiendo de una solución 12,0 M de dicho soluto. ¿Cómo procedería para realizarlo en el laboratorio?

El volumen de la solución concentrada que debemos tomar es el que contenga la cantidad de soluto que se necesita para la solución que deseamos preparar:

1000 cm^3 solución	_____	3,0 mol soluto
30,0 cm^3 solución	_____	x = 0,090 mol soluto
12,0 mol soluto	_____	1000 cm^3 solución (concentrada)
0,090 mol soluto	_____	x = 7,5 cm^3 solución (concentrada)

Luego colocamos los 7,5 cm^3 de la solución 12,0 M, y agregamos agua hasta completar un volumen de 30,0 cm^3.

Ejemplo 9:

Se desea preparar 200,0 cm^3 de solución de HCl 0,400 M. Se dispone de una solución 36,5% m/m, d = 1,18 $g.cm^{-3}$. ¿Qué volumen de ésta se debe utilizar?

Debemos calcular cuál es la cantidad de moles de soluto que debe contener la solución a preparar:

1000 cm^3 solución	_____	0,400 mol soluto
200,0 cm^3 solución	_____	x = 0,0800 mol soluto

36,5 % m/m indica 36,5 g soluto/100 g solución y en este caso 1,00 mol soluto / 100 g solución (¿por qué?).

Con el dato de la densidad, calculamos el volumen ocupado por 100 g de solución.

1,18 g solución	_____	1,00 cm^3 solución
100 g solución	_____	x = 84,7 cm^3 solución

Luego:

1,00 mol soluto _____ 84,7 cm^3 solución
0,0800 mol soluto _____ x = 6,80 cm^3 solución

Deberemos utilizar 6,80 cm^3 de solución de HCl de concentración 36,5 % m/m, y agregar agua hasta completar los 200,0 cm^3 de solución.

Ejemplo 10:

Disponemos de 100 cm^3 de una solución 0,0100 M. A partir de ella queremos obtener una solución 0,100 M. ¿Cómo lo podemos hacer?

Podemos pensar en dos formas: a) agregando soluto
b) evaporando solvente

a) Para que la solución resulte 0,100 M, los 100,0 cm^3 deben tener disueltos 0,0100 moles de soluto. Si se considera despreciable el aumento de volumen por agregado de soluto, necesitaremos disolver:

0,0100 − 0,0010 = 0,0090 moles de soluto.

b) Para que la solución resulte 0,100 M, conteniendo 0,0010 moles de soluto, su volumen debe ser de 10,0 cm^3. Por lo tanto debemos reducir el volumen de la solución 0,0100 M (por evaporación del solvente) hasta obtener 10,0 cm^3 de solución.

Normalmente, en el laboratorio se utiliza la forma a), ya que es más fácil de realizar.

Ejemplo 11:

Sé mezclan 100 cm^3 de solución 0,30 M de HNO_3 y 200 cm^3 de solución HNO_3 1,00 M. Calcular la concentración de la solución resultante.

El número de moles de soluto en la solución resultante es la suma de los números de moles de soluto aportados por cada una de las soluciones.

Como M = moles soluto/V (dm^3) solución, tendremos que:
número de moles de soluto = M.V (dm^3)

$n_t = n_1 + n_2$; $M_f.V_f = M_1.V_1 + M_2.V_2$ donde $V_1 = 0{,}100\ dm^3$, $V_2 = 0{,}200\ dm^3$, $V_f = 0{,}300\ dm^3$

$$M_f = \frac{0{,}3 \cdot 0{,}1 + 1{,}0 \cdot 0{,}2}{0{,}3} = 0{,}77$$

La solución resultante tiene una concentración 0,77 M.

Ejemplo 12:

A 300 cm^3 de solución 10,0 % m/V de una sal, se le agregan 200 cm^3 de solución 15,0 % m/V de la misma sal, completándose su volumen a 2,00 dm^3 con agua. La densidad de la solución resultante es 1,23 $g.cm^{-3}$. Calcular la concentración de la solución resultante en: a) % m/V; b) % m/m.

Tal como en el caso anterior, el soluto de la solución resultante es el que proviene de la mezcla de las dos soluciones:

masa de soluto en la solución final = 30,0 g + 30,0 g = 60,0 g soluto
volumen de la solución final = 2,00 dm^3

a) 3,00 % m/V (Comprobar este resultado)

b) 2,00 dm^3 solución equivalen a 2,46 kg solución
2,44 % m/m (Comprobar este resultado)

Hay otras formas de expresar la concentración de una solución, además de las ya vistas. En todos los casos vistos hemos supuesto, para cada problema, que todos los datos estaban dados a una misma temperatura, a la cual obtuvimos las respuestas. Sabemos, además, que el volumen de los líquidos (como así también el de los gases y sólidos) depende de la temperatura.

Si queremos expresar la concentración de una solución de manera tal que su valor no dependa de la temperatura, lo podemos hacer a través de la *molalidad* o también por medio de la *fracción molar.*

(m) molalidad: se define como el número de moles de soluto disueltos en 1 kg de solvente. Por ejemplo, si en 1 kg de agua disolvemos 0,5 moles de azúcar, diremos que se preparó una solución 0,5 m.

Debido a que en el trabajo habitual de laboratorio es más difícil determinar la masa de un líquido que su volumen, la molalidad tiene uso restringido. Es una unidad útil en el estudio de algunas propiedades de las soluciones que nosotros no veremos. De acuerdo con lo dicho, una solución 3 m es aquella que tiene por cada kilogramo de solvente, 3 moles de soluto.

3 m = 3 moles de soluto/ kg de solvente

(x) fracción molar: la fracción molar de un componente se define como la relación entre el número de moles de dicho componente y el número total de moles presentes en la solución. También se la denomina *fracción de sustancia.*

Es una unidad muy útil para soluciones formadas por más de dos

componentes, sin necesidad de hacer la distinción soluto-solvente. Se utiliza muy habitualmente para soluciones gaseosas.

Si tenemos una solución formada por 2 moles de A, 3 moles de B y 5 moles de C, la fracción molar de cada componente será:

$x_A = 0,2$ $x_B = 0,3$ $x_C = 0,5$

¿Cuál es el valor de la suma de las fracciones molares de todos los componentes de esta solución?

Seguiremos aplicando los conceptos vistos en la resolución de problemas:

Ejemplo 13:

Una solución de etanol (C_2H_5OH) en agua es 2,50 m. ¿Cuántos gramos de etanol están disueltos en 2,00 kg de agua?

En 2,00 kg de solvente tenemos disueltos 5,00 moles de soluto.

Como la masa molecular relativa (Mr) del etanol es 46,0,estos 5,00 moles tienen una masa de 230 g.

Ejemplo 14:

Si 150 g de una solución acuosa contienen 6,30 g de HNO_3 como soluto, ¿cuál es la fracción molar del soluto y la del solvente?

6,30 g soluto = 0,100 mol HNO_3

150 g solución − 6,30 g soluto = 143,70 g solvente = 7,98 mol agua

$$x_{soluto} = \frac{0,100}{8,08} = 0,0123$$

$x_{solvente} = 0,988 \cong 0,99$

Ejemplo 15:

Calcular: a) la molaridad, b) la molalidad, de una solución de H_2SO_4 32% m/m y densidad 1,60 g.cm^{-3} y c) la fracción molar del soluto en dicha solución.

a)

1,00 cm^3 solución _____ 1,60 g solución
1000 cm^3 solución _____ x = 1600 g solución

100,0 g solución _____ 32 g soluto
1600 g solución _____ x = 512,0 g soluto

Mr soluto = 98,00

98 g soluto _____ 1,00 mol soluto
512,0 g soluto _____ x = 5,20 mol soluto

La solución tiene una concentración 5,20 M.

b) masa de solvente = 100,0 g − 32,0 = 68,0 g

68,0 g solvente _____ 32,0 g soluto
1000 g solvente _____ x = 471 g soluto

98,0 g soluto _____ 1,00 mol soluto
471 g soluto _____ x = 4,80 mol soluto

La solución tiene una concentración 4,80 m.

c) Sabiendo que la solución es 4,80 m, se sabe que hay 4,80 moles de soluto por cada 1000 g de agua. Calcularemos el número de moles de agua correspondientes.

$$n_{H_2O} = \frac{m}{M} = \frac{1000\ g}{18\ g.mol^{-1}} = 55,5 \text{ mol agua}$$

Entonces:

$$x_{H_2SO_4} = \frac{4,80}{4,80 + 55,5} = 0,0796 \cong 0,080$$

7.2 *Proceso de disolución*

Cuando una sustancia, ya sea molecular o iónica, se disuelve en otra, el soluto debe distribuirse entre las moléculas o iones del solvente. En un líquido, las fuerzas de interacción que mantienen a la sustancia en ese estado de agregación son relativamente fuertes; por lo tanto, en el caso de soluciones de líquidos en líquidos, la 'distribución' de las moléculas o iones del soluto entre las del solvente se producirá si dichas fuerzas de interacción son semejantes. Consideremos el caso de un soluto no polar, por ejemplo, bromo (Br_2). La experiencia nos demuestra que resulta muy soluble en tetracloruro de carbono (CCl_4), un solvente no polar. Cuando ambas sustancias están puras, el estado de agregación líquido se mantiene por fuerzas de London (interacciones no muy fuertes). Es relativamente sencillo comprender que será más fácil distribuir entre las moléculas de un

solvente no polar un soluto no polar, pues las fuerzas de interacción soluto-solvente van a ser del mismo orden de magnitud que las que existían cuando las sustancias no estaban mezcladas.

Consideremos ahora el caso de un soluto polar: etanol, que se disuelve en un solvente polar: agua. También en este caso, cuando ambas sustancias están puras, el estado de agregación líquido se mantiene por fuerzas de interacción entre las moléculas, pero en este caso las fuerzas son de mayor intensidad por existir atracciones electrostáticas del tipo dipolo-dipolo y uniones puente de hidrógeno. Por eso, el solvente polar (agua) disolverá fácilmente al soluto polar (etanol), ya que las fuerzas de interacción soluto - solvente son del mismo tipo y del mismo orden de magnitud que las existentes en las sustancias puras.

Este razonamiento es general: los solutos no polares se disuelven fácilmente en solventes no polares, y los solutos polares lo hacen en solventes polares.

En el caso de soluciones de sólidos en líquidos las líneas de razonamiento son semejantes. Las experiencias indican, por ejemplo, que el iodo (una sustancia no polar) se disuelve fácilmente en CCl_4, pero muy poco en agua; la sacarosa (azúcar común) y la urea, ambas sustancias polares, se disuelven fácilmente en solventes polares.

7.3 *Iones en solución acuosa*

Dentro de los distintos tipos de soluciones dedicaremos especial atención a las soluciones en las que el solvente es el agua. Esto se debe a la importancia que tienen las soluciones acuosas en nuestra vida. El agua es el componente más abundante en el hombre (73 % m/m), y es el medio en el que tienen lugar los procesos vitales. También en el laboratorio o en la industria se usa en lo posible agua como solvente. Entre las soluciones acuosas se pueden distinguir:

a) las que no conducen la corriente eléctrica, soluciones no iónicas
b) las que conducen la corriente eléctrica, soluciones iónicas

El agua pura es mala conductora de la corriente eléctrica. Sin embargo, cuando en ella se disuelven ciertos solutos, se produce el paso de corriente eléctrica y en este caso el soluto se llama electrolito. Para diferenciar las soluciones del tipo a y b podemos realizar los experimentos siguientes.

Conectamos dos electrodos (conductores metálicos) colocados en un vaso a una fuente de corriente continua (pila) y a un amperímetro (instrumento que mide la intensidad de corriente eléctrica que circula por el circuito).

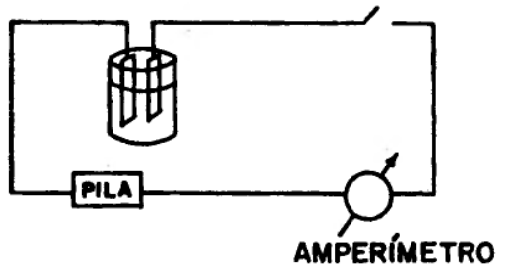


Figura 7.1

Si en el vaso introducimos sucesivamente las siguientes soluciones acuosas y cerrando el circuito

a) solución 0,1 M de sacarosa (azúcar)
b) solución 0,1 M de cloruro de hidrógeno
c) solución 0,1 M de cloruro de sodio
d) solución 0,1 M de ácido etanoico

en todos los casos, excepto en a), se observa pasaje de corriente eléctrica.

Experiencias similares a éstas fueron realizadas por Svante Arrhenius (1887), quien propuso la teoría de disociación electrolítica para poder explicarlas; según esta teoría, las propiedades características de las soluciones de electrolitos (conducción de corriente eléctrica, entre otras) se deben a que el soluto está presente en la solución en forma de iones. Son electrolitos los ácidos, las bases y las sales. Cuando un ácido (HX), una base (MOH) o una sal (MX) se disuelven en agua originan iones cargados negativamente (aniones) e iones cargados positivamente (cationes). Según Arrhenius, "ácido" es un compuesto que en solución acuosa libera cationes hidrógeno:

$$HX \xrightarrow{H_2O} H^+ (aq) + X^- (aq)$$

por ejemplo

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

y "base" es un compuesto que en solución acuosa libera aniones OH^- (hidróxido):

$$MOH \xrightarrow{H_2O} H^+ (aq) + OH^- (aq)$$

por ejemplo

$$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + OH^- (aq)$$

y en el caso de una sal:

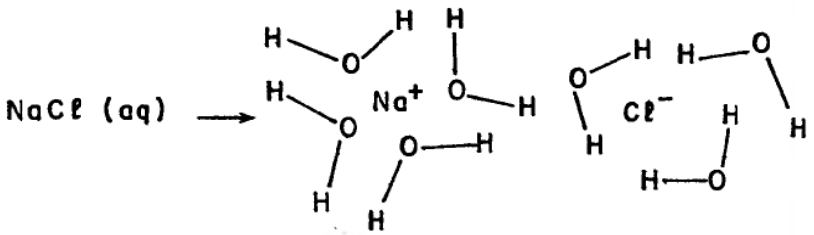
$$MX \xrightarrow{H_2O} M^+ (aq) + X^- (aq)$$

por ejemplo

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

$$Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+} (aq) + 2NO_3^- (aq)$$

Aquí se nos plantea un interrogante: ¿Cómo se originan dichos iones? Se sabe que los electrolitos pueden ser sustancias iónicas (por ejemplo, cloruro de sodio) o moleculares (por ejemplo, cloruro de hidrógeno). En el primer caso, al disolver la sustancia en agua, los iones existentes en el cristal se separan, es decir, se produce una disociación. El agua, según hemos visto, es un compuesto covalente polar, que por su estructura tendrá afinidad para disolver compuestos covalentes polares o iónicos. Podemos representar así el fenómeno de la disolución:

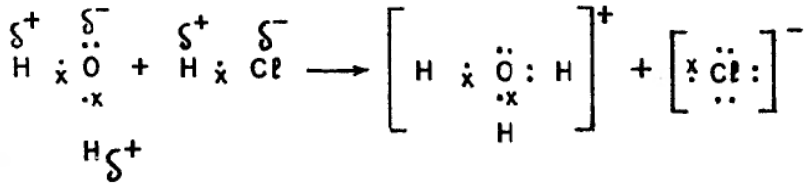


es decir, se ha roto la red cristalina que constituía el sólido NaCl y se ha separado en sus iones rodeados por moléculas de agua; el ion negativo (Cl^-) se encuentra rodeado por moléculas de agua con el extremo positivo del dipolo orientado hacia él, y a la inversa en el caso del ion positivo. Este fenómeno se denomina hidratación cuando el solvente es el agua, y solvatación cuando ocurre en otros solventes, en los cuales también se observa conducción de corriente eléctrica cuando se disuelve un electrolito (por ejemplo el NH_3 líquido, el SO_2 líquido, etc.).

La simbología ion (aq) nos está indicando que los iones se encuentran hidratados:

$$NaCl (s) + H_2O (l) \longrightarrow Na^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

En el caso de electrolitos moleculares (como el cloruro de hidrógeno), los átomos que constituyen sus moléculas están unidos por uniones predominantemente covalentes. Es decir que al estado puro, no presentan iones. Al disolver cloruro de hidrógeno en agua ocurre el siguiente proceso de ionización:



La unión hidrógeno-cloro en la molécula de cloruro de hidrógeno es una unión covalente polar, ya que el cloro es más electronegativo que el hidrógeno. El átomo de oxígeno de la molécula de agua atrae al átomo de hidrógeno de la molécula de cloruro de hidrógeno. Este átomo de hidrógeno deja su electrón al átomo de cloro, formándose el anión cloruro, y se une al átomo de oxígeno de la molécula de agua a través de una unión covalente dativa, formándose el catión hidronio u oxonio.

En forma similar a lo que ocurre con los electrolitos iónicos, los iones formados en solución acuosa a partir de una sustancia molecular se encuentran hidratados:

$$HCl (g) + H_2O (l) \longrightarrow H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

Resumiendo, diremos que la ionización corresponde al proceso de formación de iones, la disociación implica una separación de iones.

Volviendo a la experiencia inicial, si tenemos en cuenta la intensidad de corriente eléctrica que circula por cada uno de los circuitos se observa que en a) el amperímetro marca cero (no circula corriente eléctrica). En las soluciones b) y c), el amperímetro mide un marcado pasaje de corriente eléctrica por el circuito. En d), el amperímetro mide un pasaje de corriente mucho menor que en b) o c). En b), c), d), el amperímetro nos permitió verificar el pasaje de corriente eléctrica por el circuito, y esto implica que en la solución existen partículas cargadas, denominadas iones. Podemos suponer que cuanto mayor sea el número de cargas para conducir la corriente eléctrica, mayor será la intensidad de la corriente observada.

En b), c) y d), la concentración molar es la misma, ¿cómo se interpretan entonces las diferencias observadas? Esto fue explicado por Arrhenius al suponer que cuando un electrolito se disuelve en agua, su disociación puede ser total —electrolito fuerte— o parcial —electrolito débil.

Resumiendo:

No electrolitos: sus soluciones acuosas no conducen la corriente eléctrica.
Electrolitos: sus soluciones acuosas conducen la corriente eléctrica.
Electrolitos: { fuertes: están totalmente disociados en solución acuosa diluida.
débiles: están poco disociados en soluciones acuosas diluidas.

Para soluciones de diferentes electrolitos a la misma concentración molar, cuanto más fuerte sea el electrolito, mayor será la intensidad de corriente eléctrica observada.

En nuestro caso, podemos afirmar que la sacarosa es un no electrolito. El cloruro de hidrógeno se comporta como un electrolito más fuerte que el ácido etanoico, ya que la intensidad de corriente que circula por la solución acuosa de cloruro de hidrógeno 0,1 M es mucho mayor que la que circula por la solución de ácido etanoico 0,1 M.

NOTA: Las soluciones de electrolitos son escasamente conductoras en comparación con los metales.
Uno de los factores que diferencian a las soluciones que conducen corriente eléctrica de los metales es que al circular una corriente eléctrica, éstos permanecen inalterados. En cambio, cuando circula una corriente (continua) a través de una solución, cambia su composición, en especial en los alrededores de los electrodos.

El agua se comporta como un electrolito muy débil; según Arrhenius:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ (aq) + OH^- (aq)$$

por lo tanto aparecerán en este caso igual número de iones H^+ y OH^- y la solución se define como neutra desde el punto de vista ácido-base. Cuando, en cambio, la concentración molar de iones H^+ supera a la de iones OH^-, la solución se define como ácida. Esto sucederá, por ejemplo, al disolver una especie del tipo HX en agua. En este caso:

$$[H^+] > [OH^-] \text{ solución ácida}$$

Si disolvemos una especie del tipo MOH:

$$[H^+] < [OH^-] \text{ solución básica}$$

donde $[H^+]$ indica concentración en moles.dm^{-3}.

Esta breve introducción sobre acidez y basicidad de las soluciones acuosas será ampliada posteriormente. No obstante, queremos hacer notar aquí que el H^+ no existe libre en solución acuosa.

La teoría original de disociación de Arrhenius fue modificándose a medida que se lograban avances en el estudio de las soluciones electrolíticas. Teniendo en cuenta estas modificaciones, los postulados actuales son:

1) Los electrolitos disueltos en un solvente polar se separan en iones, manteniéndose la electroneutralidad del sistema.
2) Las sustancias iónicas en solución producen iones por simple separación de los aniones y cationes que ya están como tales en el estado sólido. Las sustancias moleculares producen iones por interacción del compuesto con el solvente ionizante.
3) Los electrolitos fuertes están totalmente disociados, excepto cuando sus soluciones son muy concentradas.
   Los electrolitos débiles están parcialmente disociados.
4) Al pasar la corriente eléctrica a través de una solución de un electrolito, los aniones se dirigen al electrodo positivo (ánodo) y los cationes al electrodo negativo (cátodo). El movimiento de estos iones produce la corriente eléctrica en la solución.

Guía de estudio

1. ¿Qué es una solución?
2. ¿Qué se entiende por soluto? ¿Y por solvente? ¿Son arbitrarias estas definiciones?
3. ¿Qué es concentración de una solución?
4. ¿Qué formas se utilizan para expresar la concentración de una solución?
5. ¿Cómo debemos expresar la concentración de una solución si queremos que su valor numérico no dependa de la temperatura?
6. ¿Qué es la molalidad de una solución?
7. ¿Qué es fracción molar o fracción de sustancia de un componente en una solución?
8. ¿Cuál es el valor de la suma de las fracciones molares de todos los componentes de una solución?
9. ¿Qué solvente es más apropiado para disolver I_2, CCl_4 o etanol? ¿Por qué?
10. ¿Qué son los electrolitos? ¿Cómo se los clasifica?
11. ¿Qué tipo de electrolito es el agua pura?

Ejercitación

NOTA: Para resolver los ejercicios debe considerarse lo siguiente:

a) Salvo que se indique lo contrario, las masas atómicas y moleculares relativas se consideran dato.
b) En los problemas en que aparezcan mezclas de líquidos, los volúmenes se consideran aditivos.
c) En los problemas donde aparecen datos de densidad y volumen, éstos están dados a una misma temperatura.
d) Cuando se describe un proceso (mezcla, disolución, dilución, etc.) se considera que en el estado inicial y el final el sistema se encuentra a igual temperatura y presión.

1. Se tiene una solución acuosa de 10,0 g de azúcar en 250,0 g de solución. Expresar su concentración en: a) g azúcar/100 g agua; b) % m/m.

   R: a) 4,17
   b) 4,00 % m/m

2. Hallar la molaridad de una solución de NaOH que contiene 4,00 g de soluto por dm^3 de solución.

   R: 0,100 M

3. ¿Qué masa de $Mg(OH)_2$ está contenida en 2,00 dm^3 de solución 0,100 M?

   R: 11,7 g

4. Se tiene una solución acuosa 2,00 M de KNO_3. Expresar su concentración en % m/V.

   R: 20,2 % m/V.

5. Señalar y justificar cuál es la solución más concentrada:
   a) 0,0010 M HCl
   b) 0,30 g HCl / dm^3 solución
   c) 0,029 g HCl / 100 cm^3 solución
   d) 0,16 g HCl / 250 cm^3 solución

   R: d)

6. ¿Cuántos cm^3 de etanol deben agregarse a 200 cm^3 de metanol para obtener una solución al 10,0% V/V?

R: 22,2 cm^3

7. Se desea preparar 200 cm^3 de una solución acuosa de HCl 10,0% m/m y de densidad 1,02 $g.cm^{-3}$. a) ¿Cuál es la masa de soluto y solvente necesaria?; calcular b) la concentración de dicha solución en g soluto / 100 g solvente; c) la concentración en % m/V; d) la molaridad.

R: a) 20,4 g soluto
184 g solvente
b) 11,1
c) 10,2% m/V
d) 2,80 M

8. ¿Cuántos cm^3 de solución de H_3PO_4 85,0% m/m (densidad: 1,70 $g.cm^{-3}$) se necesitan para preparar 500 cm^3 de solución 2,00 M?

R: 67,8 cm^3

9. Se dispone de 20,0 cm^3 de una solución 2,00 M de Na_2SO_4. ¿Hasta qué volumen se debe diluir para obtener una solución al 1,00% m/V?

R: 568 cm^3

10. A partir de una solución acuosa de H_2SO_4, cuya densidad es 1,84 $g.cm^{-3}$, y de concentración 98,0% m/m, se desea preparar:
a) 1,00 dm^3 de solución 1,00 M
b) 100 cm^3 de solución 3,00 M
Calcular los volúmenes de la solución concentrada necesarios en cada caso.

R: a) 54,4 cm^3
b) 16,3 cm^3

11. Se tiene una solución 3,00 M de NaCl. ¿A qué volumen se debe reducir para obtener una solución 6,00 M?

R: a la mitad

12. Se quiere preparar 2,00 dm^3 de solución de H_2SO_4 0,100M. ¿Cuántos cm^3 de solución H_2SO_4 95% m/m y densidad 1,70 $g.cm^{-3}$ habrá que emplear para preparar dicha solución?

R: 12 cm^3

13. ¿Hasta qué volumen se deben diluir 100 cm^3 de solución 1,00 M de KCl para obtener una solución 0,500 M?

R: 200 cm^3

14. Se disuelven 100 g de H_2SO_4 en la cantidad de agua necesaria para completar un volumen de 500 cm^3, y se obtiene una solución de densidad 1,13 $g.cm^{-3}$. Calcular la molalidad de dicha solución.

R: 2,19 m

15. Calcular la molaridad del agua (en sí misma), a 20° C, sabiendo que a dicha temperatura su densidad es 0,998 $g.cm^{-3}$.

R: 55,4 M

16. Se dispone de 80,0 cm^3 de solución 3,00 M de KOH, y se agrega 40,0 cm^3 de agua. ¿Cuál es la nueva concentración de la solución?

R: 2,00 M

17. ¿Cuántos dm^3 de solución acuosa de NaCl 0,800 M se pueden preparar usando 500 cm^3 de solución 2,00 M de NaCl, si se usa como diluyente una solución 0,100 M de NaCl?

R: 1,36 dm^3

18. Una solución acuosa de K_2SO_4 tiene una concentración 0,500 m. ¿Cuál es su concentración expresada en % m/m ?

R: 8,01% m/m

19. Calcular cuántos moles de HNO_3 deben disolverse en 6,0 moles de agua para que la fracción molar del soluto en la solución resultante sea 0,40.

R: 4,0 mol

20. Calcular la fracción molar del soluto y del solvente en una solución que contiene 30 g de NaOH y 50 g de agua.

R: x soluto = 0,21
x solvente = 0,79

21. ¿Cuántos g de Na_2SO_4 son necesarios para preparar 100 g de una solución acuosa 0,0100 m?

R: 0,142 g

22. Se tiene una solución de cloruro de hidrógeno 12,0 M cuya densidad es 1,19 $g.cm^{-3}$. Calcular: a) su concentración expresada en % m/m; b) la fracción molar del soluto; c) su molalidad.

R: a) 36,8% m/m
b) 0,223
c) 15,9 m

23. Una solución acuosa de H_2SO_4 de concentración 10,0 % m/m tiene una densidad de 1,04 $g.cm^{-3}$. Calcular su concentración en a) g soluto / 100 g solución; b) g soluto / 100 cm^3 solvente; c) g soluto / 100

cm^3 solución; d) g soluto / 1000 cm^3 solvente; e) molaridad; f) molalidad; g) fracción molar del soluto. (d H_2O = 1,00 $g.cm^{-3}$)

R: a) 10,0
b) 11,1
c) 10,4
d) 111
e) 1,06 M
f) 1,13 m
g) 0,0200

24. Se disuelven 40,0 g de H_2SO_4 en la cantidad de agua necesaria como para obtener un volumen de 200 cm^3, y la densidad de la solución resultante es 1,14 $g.cm^{-3}$. Calcular: a) la concentración de la solución en % m/m y en % m/V; b) los g de soluto disueltos por dm^3 de solución; c) la molaridad; d) la molalidad; e) la fracción molar del soluto y del solvente.

R: a) 17,5% y 20,0%
b) 200 g
c) 2,04 M
d) 2,17 m
e) 0,0376 y 0,96

25. La densidad de una solución de un vinagre comercial (5,00% m/m de ácido etanoico, $C_2H_4O_2$) es 1,0055 $g.cm^{-3}$. Expresar la concentración de dicho soluto en a) molaridad; b) molalidad y c) fracción molar.

R: a) 0,837 M
b) 0,876 m
c) 0,0155

26. La masa de 3,00 cm^3 de leche es 3,096 g. Contiene crema, en una proporción del 4,00 % V/V, cuya densidad es 0,865 $g.cm^{-3}$. Calcular la densidad de la leche descremada.

R: 1,04 $g.cm^{-3}$

CAPÍTULO 8

EQUILIBRIO DE FASES

PARTE A: SISTEMAS DE UN COMPONENTE

8.1 *Estados de la materia*

Como hemos visto en el primer capítulo de este libro, existen tres estados de agregación de la materia: gaseoso, líquido y sólido. Sabemos también que el hecho de que una sustancia se encuentre al estado gaseoso, líquido o sólido depende fundamentalmente de las fuerzas de atracción entre las partículas que la forman.

En el estado sólido, la interacción entre partículas es muy fuerte y las mismas ocupan posiciones relativamente fijas. Ello hace que los sólidos tengan forma propia y definida.

En el estado líquido estas partículas se encuentran, en general, relativamente más alejadas entre sí que en el estado sólido, lo cual les permite un cierto movimiento y en consecuencia los líquidos no tienen forma propia y pueden fluir.

En el estado gaseoso, el movimiento de las partículas es mucho más libre, ya que las interacciones entre ellas son mucho más débiles.

Las fuerzas de atracción entre las partículas que forman una sustancia dependen de que dichas partículas sean moléculas, con sus características de polaridad y geometría, iones o átomos. Por lo tanto, como ya vimos en el capítulo 5, el estado en el que existirá una sustancia depende fundamentalmente de su estructura.

Así, por ejemplo, conocemos sustancias que a temperatura y presión ambiente son gaseosas: H_2, N_2, O_2, otras líquidas: H_2O y otras sólidas: NaCl, Fe, C (grafito).

¿Es totalmente correcto decir "el agua es líquida"? Realmente no, el agua puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura. Su estado estable a 25 °C y 1 atm, es el líquido.

El efecto de un cambio de temperatura es muy importante, pues al aumentar la misma, aumenta la energía cinética de las partículas que constituyen la

sustancia y en consecuencia se mueven más. Esto hace que puedan contrarrestar las fuerzas de atracción y, por ejemplo, pasar del estado sólido al líquido o del líquido al gaseoso.

El efecto de un cambio de la presión es importante en el estado gaseoso (al aumentar la presión externa se favorece el pasaje del estado gaseoso al líquido), pero el efecto es menor en el estado líquido o sólido, ya que en éstos hay poco espacio libre entre sus partículas, y un aumento de la presión prácticamente no puede comprimirlos más.

Las características más importantes de cada uno de los tres estados están resumidas en el cuadro 8.1.

CUADRO 8.1

GASES	LIQUIDOS	SOLIDOS
No tienen forma ni volumen propio	No tienen forma pero si volumen propio	Tienen forma y volumen propio
Son compresibles	Son poco compresibles	Son prácticamente incompresibles
Sus densidades son mucho más bajas que las de los líquidos y sólidos correspondientes.	Tienen generalmente densidades intermedias entre los gases y los sólidos, pero con valores más cercanos a las de los sólidos	Tienen altas densidades
Sus moléculas se mueven libremente y en forma desordenada. Fuerzas de atracción entre sus moléculas nulas o muy débiles.	La intensidad de las fuerzas de atracción entre las partículas que las forman hace que el movimiento de las mismas sea mucho más limitado que en los gases	Las partículas que lo constituyen prácticamente no se mueven, únicamente vibran, y se ejercen fuerzas de atracción importantes entre ellas
Difunden rápidamente entre sí	Difunden entre sí mediante un proceso más lento que la difusión entre gases	Prácticamente no difunden entre sí

8.2 *Calor involucrado en los cambios de estado*

Un cambio en el estado de agregación de una sustancia va acompañado por una absorción o pérdida de energía en forma de calor, sin variación de la temperatura del sistema.

Por ejemplo, cuando un sólido se transforma en un líquido, el sistema

absorbe calor, y ese calor recibe el nombre de *calor de fusión*. La cantidad de calor absorbida por el sistema cuando el líquido se transforma en vapor se llama *calor de vaporización* y cuando la transformación es directa desde el sólido al vapor el calor involucrado se llama *calor de volatilización*.

Por qué hay absorción de calor para pasar del estado líquido al gaseoso?

En la vaporización de un líquido se deben romper uniones intermoleculares para pasar de un estado donde las moléculas están próximas entre sí a otro donde están muy separadas y sin posibilidad de interactuar: es decir, se deben vencer las fuerzas de atracción intermoleculares existentes en el estado líquido, y la energía requerida para este proceso está cuantitativamente medida por el calor de vaporización. Un razonamiento similar nos permite comprender que la fusión o la volatilización también involucran absorción de calor.

¿Qué ocurrirá entonces en la cristalización, condensación o sublimación?

Por otra parte ¿por qué decimos que la ebullición involucra una absorción de calor *sin* cambio de la temperatura? Porque el calor que el líquido recibe del medio ambiente es utilizado para aumentar la energía de sus moléculas y vencer las fuerzas de atracción con sus vecinas, y no para aumentar la temperatura del sistema.

La cantidad de calor absorbida para transformar 1 mol de líquido en vapor a presión constante y a una temperatura dada, se llama *entalpía molar de vaporización*. En el cuadro 8.2 se informan los nombres que se dan a los cambios energéticos asociados a los distintos cambios de estado. Este tema se ampliará en el capítulo 9, inciso 5.

CUADRO 8.2

PROCESO	CAMBIO	CALOR
Fusión	A(s) ⟶ A(l)	Entalpía molar de fusión ΔH_f
Vaporización	A(l) ⟶ A(g)	Entalpía molar de vaporización ΔH_v
Volatilización	A(s) ⟶ A(g)	Entalpía molar de volatilización ΔH_{vol}
Solidificación	A(l) ⟶ A(s)	Entalpía molar de solidificación $(\Delta H_f = -\Delta H_f$
Condensación	A(g) ⟶ A(l)	Entalpía molar de condensación $(\Delta H_v = -\Delta H_v$
Sublimación	A(g) ⟶ A(s)	Entalpía molar de sublimación $(\Delta H_s = -\Delta H_{vol}$

Las propiedades más importantes de los gases fueron estudiadas en el capítulo 2. En esta parte estudiaremos algunas características de los líquidos y de los sólidos, así como también los cambios de fases.

8.3 *Presión de vapor*

Aclaremos antes de comenzar que, al hablar de vapor de una sustancia, nos referimos al gas que se forma por evaporación de un líquido o un sólido y que puede o no coexistir con los mismos. En cambio nos referimos a un gas cuando la sustancia en esas condiciones de presión y temperatura se encuentra sólo al estado gaseoso. Así, por ejemplo, el hidrógeno a 100 °C y 1 atm es un gas, en cambio al agua gaseosa a 100° C y 1 atm la llamamos vapor.

Si a un recipiente cerrado, después de efectuarle el vacío, se le introduce líquido, una porción de éste se evaporará y pasará a formar una capa gaseosa ocupando todo el espacio libre del recipiente. Las moléculas capaces de pasar al estado gaseoso son las más energéticas y las que pueden vencer las fuerzas de atracción que las mantienen unidas a sus vecinas en el líquido. A medida que se van acumulando las moléculas en el vapor, algunas de ellas vuelven al estado líquido. Es decir que se producen dos efectos: por un lado, la evaporación de las moléculas del estado líquido al gaseoso, y por otro, la condensación de ellas del estado gaseoso al líquido. Cuando las velocidades de evaporación y de condensación se igualan, es decir cuando el sistema está en equilibrio, el número de moléculas que abandona el líquido por unidad de tiempo es igual al número de moléculas que vuelve del vapor por unidad de tiempo. Se trata de un equilibrio dinámico. El concepto de equilibrio se ampliará en el capítulo 11.

Se llama *presión de vapor* (P_v) de un líquido a la presión ejercida por la fase gaseosa en equilibrio con el líquido. La presión de vapor depende de la temperatura y de la naturaleza del líquido.

Para comprender íntegramente el concepto de presión de vapor veamos las siguientes experiencias:

Consideremos una sustancia líquida (agua) en un recipiente transparente, graduado y abierto, a temperatura ambiente, tal como se indica en la figura 8.1. Si ese día no hay demasiada humedad ambiente, el volumen del líquido disminuirá, sencillamente porque las moléculas se escapan de la fase líquida y difunden en el aire (por ejemplo, si dejamos un vaso con agua sobre la mesada de la cocina, después de unos días vemos que el volumen de agua disminuyó considerablemente).

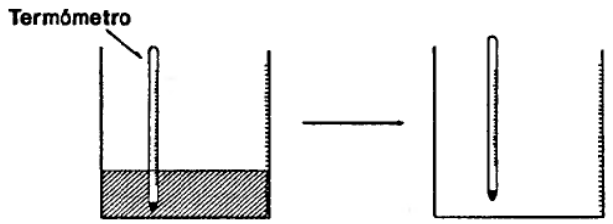


Figura 8.1

¿Qué sucederá si repetimos la experiencia, pero tapamos al recipiente con un émbolo, inicialmente en contacto con el líquido (figura 8.2.a) y luego levantamos el émbolo, fijándolo a una altura determinada? (figura 8.2.b)

Hemos aumentado el volumen del recipiente y podremos verificar que el volumen del líquido ha disminuido, mientras que la temperatura no ha variado (observando la graduación del recipiente y del termómetro). Dado que el recipiente está cerrado y el volumen del líquido ha disminuido, debe haberse formado una fase gaseosa, vapor. Si no alteramos ni el volumen ni la temperatura, se alcanzará un estado de equilibrio, y con el transcurso del tiempo no desaparecerá la fase líquido como sucedía en la experiencia anterior.

En la fase gaseosa del recipiente de la segunda experiencia (figura 8.2.b) habrá moléculas de la sustancia que ejercen una determinada presión sobre las paredes del recipiente y sobre el líquido. Dicha presión es la presión de vapor que puede medirse con un manómetro, tal como se muestra en la figura 8.2.c.

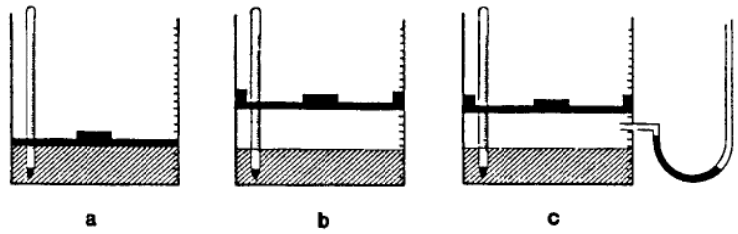


Figura 8.2

¿Qué sucederá si repetimos la experiencia en un recipiente abierto con el mismo volumen de líquido que en 8.2b, y luego cerramos el sistema, colocando un émbolo a la misma altura que en 8.2b? La temperatura es la misma que en la experiencia anterior.

El valor de presión que indicará el manómetro será el correspondiente a la presión atmosférica, como se indica en la figura 8.3c. ¿Por qué son tan diferentes las presiones medidas en el manómetro, cuando se comparan las indicaciones del manómetro en las figuras 8.2c y 8.3c? En la segunda experiencia (8.2), en la fase gaseosa hay exclusivamente moléculas de la sustancia (aquéllas que se han evaporado y cuya presión P_v medimos), en cambio en la tercera experiencia (8.3), en la fase gaseosa hay moléculas de la sustancia y las moléculas de las sustancias que componen el aire (O_2, N_2, etc.). En este caso se cumplirá la ley de Dalton de las presiones parciales, es decir que $P_{atm} = P_{aire} + P_v$

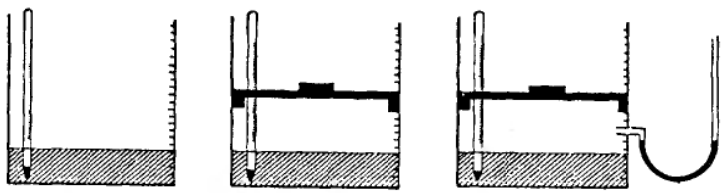


Figura 8.3

¿Cómo influye la temperatura y la naturaleza de la sustancia sobre la presión de vapor?

La presión de vapor aumenta al aumentar la temperatura. Esto se debe a que, al elevarse la temperatura, aumenta la cantidad de moléculas con alta energía y por lo tanto habrá más moléculas que pasan al estado gaseoso. Es decir, cuanto mayor sea la temperatura, más fácilmente se producirá la evaporación y mayor será la presión de vapor.

Aun a bajas temperaturas, una fracción de moléculas del líquido tendrá energía suficiente como para poder vencer las fuerzas de atracción entre moléculas y pasar al estado gaseoso. De esto se deduce que aquellos líquidos que tengan fuerzas de atracción importantes entre sus moléculas (dipolo-dipolo, por ejemplo) tendrán, a una determinada temperatura, mucho menor presión de vapor que aquellos líquidos en los cuales las fuerzas de atracción entre sus moléculas sean más débiles. Así, por ejemplo, a 20°C, P_v H_2O = 17,5 mm Hg y P_v Cl_4C = 91,0 mm Hg. Estos datos indican que, a la misma temperatura, hay mayor cantidad de moléculas de Cl_4C en la fase vapor, es decir que el Cl_4C es más volátil que el H_2O, ya que las fuerzas intermoleculares de dipolo transitorio (Cl_4C) son de mucho menor intensidad que las de puente de hidrógeno presentes en el H_2O.

¿Los sólidos tienen presión de vapor? La repuesta es afirmativa, si bien sus valores de presión de vapor son en general mucho menores que las de los líquidos. En los sólidos, igual que en los líquidos y en los gases, no todas las moléculas o partículas que los constituyen tienen la misma energía, sino que entre ellas existe una distribución de forma tal que algunas superan el valor medio o promedio. Estas partículas de alta energía, si se encuentran en la superficie del sólido pueden vencer las fuerzas de atracción de las partículas vecinas y pasar al estado gaseoso. Así, si el sólido se encuentra en un recipiente cerrado se llega a establecer, después de un tiempo, un equilibrio dinámico en el cual el número de partículas que pasan del estado sólido al gaseoso (volatilización) por unidad de tiempo es igual al número con que las mismas pasan por unidad de tiempo del estado gaseoso al sólido (sublimación). Un ejemplo de la presión de vapor de un sólido lo tenemos al abrir un frasco de naftalina, pues percibimos su olor característico, debido a las moléculas que se encuentran en la fase vapor. Además, si dejamos la naftalina al aire libre, después de un cierto tiempo vemos que el sólido ha desaparecido.

La presión de vapor de los sólidos, al igual que la de los líquidos, depende de la estructura del material y de la temperatura. A una temperatura dada, cuanto mayor sea la fuerza de atracción entre las moléculas o partículas que lo constituyen, menor será la tendencia de pasar al estado gaseoso y menor será su presión de vapor.

En la siguiente tabla podemos comparar valores de presión de vapor de sólidos con la de los líquidos dados anteriormente, y además comprobar el efecto de la estructura sobre esos valores.

Sustancia	P_v (mm Hg)	Temperatura (°C)
C(diamante)	10	3946
KCl	10	968
Hg	10	184
I_2	10	73

¿Qué nos informa esta tabla? Vemos que para obtener una presión de vapor de 10 mm Hg, habrá que entregarle mucho mayor energía a 1 mol de diamante que a 1 mol de iodo.

En la figura 8.4 se representan los valores de la presión de vapor en función de la temperatura para distintas sustancias.

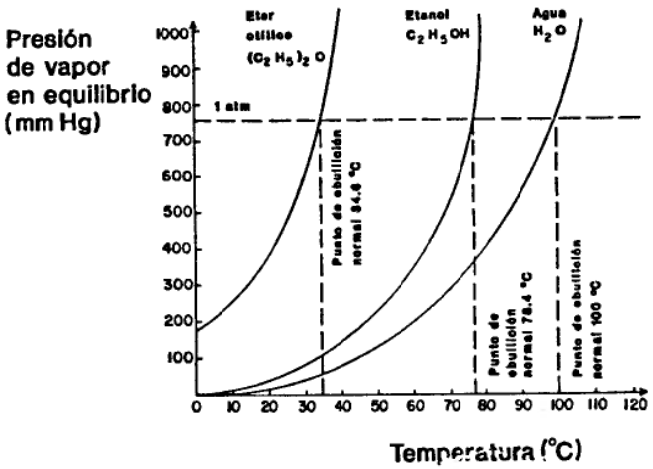


Figura 8.4

Al calentar un líquido va aumentando su presión de vapor hasta que ésta alcanza el valor de la presión ambiente (externa). La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se iguala a la presión exterior, se llama *punto de ebullición* (PE) y la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm se llama punto de ebullición normal (PE°).

El punto de ebullición de un líquido cambia al cambiar la presión a la cual está sometido. Por ejemplo, cuando la presión externa es de 1 atm, el agua hierve a 100 °C, pero cuando la presión externa es de 0,95 atm, hierve a 98 °C, y cuando la presión externa es de 1,05 atm, hierve a 101,4 °C. Sucede que al hervir alimentos en el altiplano, algunos no llegan a cocinarse porque la temperatura de ebullición es menor al ser menor la presión externa, en cambio cuando se trabaja con una olla a presión, se reduce notablemente el tiempo de cocción, porque la temperatura de ebullición es mayor dentro de la olla.

El *punto de fusión* (PF) de un sólido es la temperatura a la cual se encuentran en equilibrio el estado sólido y el líquido a una dada presión exterior, es decir, es la temperatura a la cual el número de partículas que pasan del estado sólido al líquido se iguala con el número de las que pasan del estado líquido al sólido por unidad de tiempo.

El punto de fusión normal (PF°) de un sólido es la temperatura a la cual el sólido está en equilibrio con el líquido cuando la presión externa es 1 atm.

Si la presión de vapor de un sólido alcanza el valor de la presión atmosférica (externa) a una temperatura menor a la de fusión del sólido, se produce su volatilización. Dicha temperatura es el *punto de sublimación* (PS), y punto de sublimación normal (PS°) si la presión externa es de 1 atm.

Nota: se denominan puntos de ebullición, fusión, etc, a las temperaturas de ebullición, fusión, etc.

Luego de haber visto las propiedades generales de los tres estados de la materia, consideraremos aquí los llamados *diagramas de fases*. Estos diagramas se refieren a los equilibrios entre las fases de una determinada sustancia bajo distintas condiciones de presión y temperatura. También muestran las condiciones bajo las cuales una fase puede transformarse en otra.

Estos diagramas pueden dibujarse para uno o más componentes. Por ahora consideraremos los diagramas de fases para un solo componente.

En la figura 8.5 se ha dibujado el diagrama de fases para el agua.

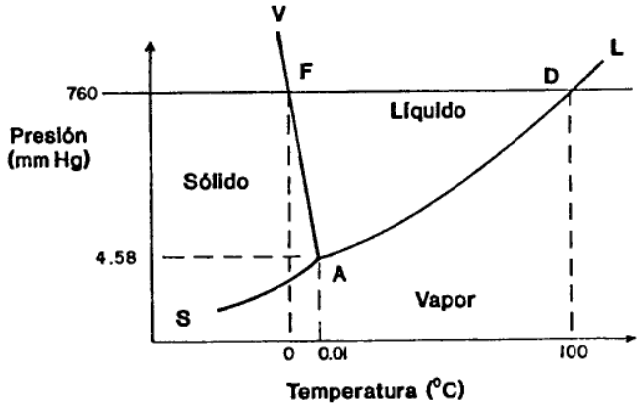


Figura 8.5. Diagrama de fases del agua.

El diagrama no está en escala para mostrar más claramente las tendencias. En el gráfico se observan 3 líneas. La línea SA representa la curva de equilibrio sólido-vapor. A cada presión de vapor le corresponde sobre la curva una temperatura de equilibrio, es decir que SA representa el aumento de la presión de vapor del sólido con la temperatura. Los puntos de esta curva son puntos de sublimación. Por encima de ella, las condiciones de presión y temperatura son tales que la forma estable del agua es el sólido (hielo) y por debajo el gas (vapor de agua).

La curva AL muestra las presiones del vapor en equilibrio con el líquido en función de la temperatura, y los puntos sobre ella representan los puntos de ebullición, siempre y cuando la presión externa sea igual a la presión de vapor correspondiente a las diferentes temperaturas. El punto D corresponde al punto de ebullición normal (PE°). Por encima de esta curva la forma estable del agua

es la líquida y por debajo el vapor.

La curva AV está formada por los puntos de equilibrio sólido-líquido, es decir los puntos de fusión del agua en función de la presión exterior. El punto F es el punto de fusión normal (PF°).

El punto A es el llamado *punto triple* y corresponde a las únicas condiciones de presión y temperatura en las que coexisten las tres fases, líquida, sólida y gaseosa. Este punto es simultáneamente PF, PE y PS. En el caso del agua esto se da a T = 0,01 °C y P = 4,58 mm Hg.

Antes de seguir adelante con el análisis de este diagrama veamos algunas aplicaciones del mismo. Supongamos que tenemos un día muy seco (escasa humedad relativa ambiente). Si la presión de vapor de agua en el aire es menor que 4,58 mm Hg, un gran descenso de temperatura originará escarcha, ya que el vapor de agua pasará directamente al estado sólido (A ——> B), como se puede ver en la figura 8.6. Si en cambio la humedad hubiera sido mayor, tal que la presión de vapor fuera mayor que 4,58 mm Hg, al producirse un descenso de temperatura se hubiera originado rocío (C ——>D; figura 8.6). En el patinaje sobre hielo, el peso del patinador sobre los filos de los patines produce una presión mayor que la atmosférica, formándose la capa de agua necesaria para que se deslicen los patines (E——>F; figura 8.6).

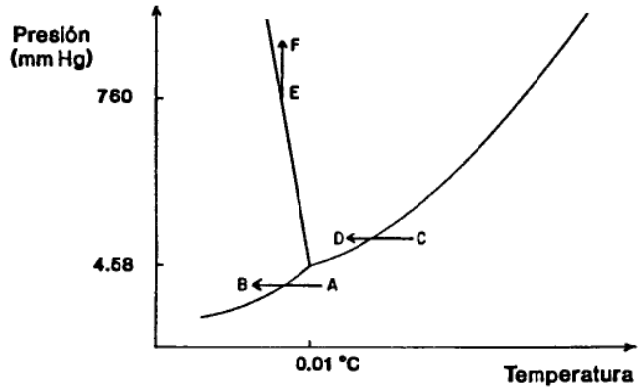


Figura 8.6

Continuando con el análisis del diagrama, podemos observar que tanto los puntos de sublimación como los puntos de ebullición aumentan al aumentar la presión, lo que está de acuerdo con lo estudiado previamente (recordemos que tanto la presión de vapor de un líquido como la de un sólido aumentan al aumentar la temperatura). ¿Qué sucede con los puntos de fusión? La pendiente

de la curva AV es negativa, por lo tanto al aumentar considerablemente la presión, el punto de fusión del agua disminuye. El agua es una de las pocas sustancias que presentan este comportamiento. La mayoría de las sustancias conocidas muestra una curva con pendiente positiva, en donde los puntos de fusión aumentan al aumentar la presión. Este comportamiento del agua es anómalo en cierta forma y se debe a que el hielo es menos denso que el agua líquida (el hielo flota en el agua). En general, los sólidos son más densos que los líquidos, pero en el hielo la separación entre sus moléculas es mayor que en el agua líquida. Las uniones puente de hidrógeno son más abundantes en el hielo que en el agua, lo que da como resultado un hecho poco común y es que el sólido se expanda con respecto al líquido. Este hecho explica por qué, cuando nos olvidamos de retirar a tiempo una botella de agua del congelador, ésta se rompe, pues al congelarse su contenido ocupa un volumen mayor y el vidrio rígido no soporta la expansión. Al fundirse el hielo se rompen algunas uniones puente de hidrógeno y esto permite una mayor aproximación entre las moléculas de agua, dando como resultado que el volumen molar del líquido sea menor que el del hielo. A 0°C un mol de agua líquida ocupa 0,0180 dm^3 y un mol de hielo 0,0196 dm^3. Un aumento de la presión del sistema favorece la formación de la fase líquida (se opone a la formación de hielo que significa expansión), y esto trae como consecuencia una disminución del punto de fusión.

Utilizando el diagrama de fases de la figura 8.5, discuta la siguiente aseveración: solamente es posible patinar sobre sólidos cuya curva de equilibrio sólido-líquido tenga pendiente negativa.

Las condiciones de equilibrio de los diagramas de fases se pueden estudiar aplicando la *regla de las fases* de Gibbs. Esta regla nos permite calcular, en las distintas zonas del diagrama, el número de grados de libertad o variables que es necesario especificar para definir completamente el sistema.

Estas variables independientes son generalmente presión, temperatura y concentración.

La regla de las fases, deducida teóricamente por Gibbs en 1876, establece que

$$v = C - P + 2$$

donde: v = número de grados de libertad o variancia
C = número de componentes químicos del sistema
P = número de fases del sistema

Apliquemos la regla de las fases al diagrama de fases del agua :

a) En las regiones marcadas sólido, líquido, vapor, existe una sola fase, la indicada en cada caso.

Como el número de componentes es uno, reemplazando se obtiene que $v = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$. La regla de las fases nos informa que tendremos dos grados de libertad, que serán presión y temperatura. Esto significa que podremos modificar ambas variables sin que cambie la fase en que se encuentra el sistema, o dicho de otra forma, para definir al sistema tenemos que dar el valor de ambas variables.

b) Sobre las curvas SA, AV y AL, tenemos en cada caso un componente y dos fases. Entonces $v = 1 - 2 + 2 = 1$. Un solo grado de libertad significa que se puede fijar arbitrariamente sólo una de las variables, la presión o la temperatura. Al fijar una, la otra queda determinada por la posición sobre la curva.

c) En el punto A, punto triple, existe un componente y tres fases y entonces habrá cero grados de libertad, ya que $v = 1 - 3 + 2 = 0$. Esto significa que para que puedan coexistir las tres fases en equilibrio, el sistema es invariante, sólo puede existir a una única presión y una única temperatura para una determinada sustancia pura.

En la figura 8.7 puede verse el diagrama de fases para el dióxido de carbono.

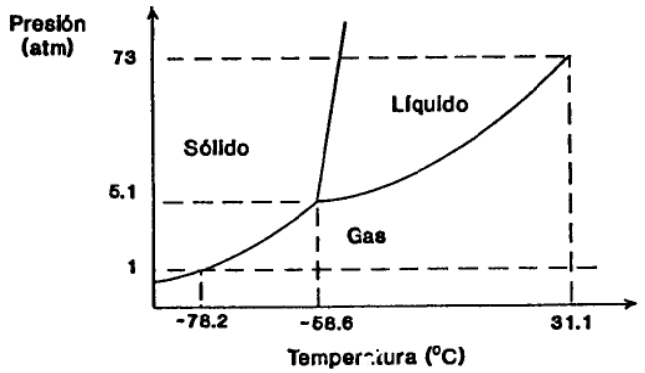


Figura 8.7. Diagrama de fases del dióxido de carbono.

Este es el diagrama típico de la mayoría de las sustancias. En él, la curva de equilibrio sólido-líquido se presenta inclinada hacia la derecha. Esto se debe a que en el dióxido de carbono, como así también en la mayoría de las sustancias, el sólido es más denso que el líquido.

Como puede verse en el diagrama, la presión del punto triple, 5,1 atm, es mucho mayor que la presión atmosférica normal. Por lo tanto, cuando la presión es 1 atm, el CO_2 pasa del estado sólido al gaseoso, es decir volatiliza.

¿Existirán para el CO_2 los PF° y PE°? ¿Y el punto de sublimación? ¿Conoce el hielo seco? ¿Por qué se lo llama así? Es el dióxido de carbono sólido, y dado que no funde a presión atmosférica, sino que volatiliza, estará siempre seco.

PARTE B: SISTEMAS DE DOS COMPONENTES

Vamos a extender ahora nuestros análisis, restringidos hasta el momento a sistemas de un componente, a sistemas homogéneos con más de un componente. Nos ocuparemos de soluciones binarias, ya que el estudio de las soluciones que contienen tres o más componentes excede el nivel de este texto. Las soluciones ya han sido tratadas anteriormente en el capítulo 7 desde el punto de vista de la expresión de concentraciones, y en los capítulos 11 y 12 se estudiará la solubilidad de sales en agua.

Considerando los tres estados fundamentales de agregación que pueden tener el soluto y el solvente, tenemos diferentes posibilidades de mezclas homogéneas. De todas ellas sólo trabajaremos con las que tienen mayor aplicación práctica, y serán sólo esas las que discutiremos con cierto detalle.

En el siguiente cuadro se resumen todas las posibilidades.

CUADRO 8.3

soluto / solvente	GAS	LIQUIDO	SOLIDO
GAS	Ej.: Aire		
LIQUIDO	Ej.: Soda de mesa	Ej.: Mezcla Alcohol-agua	
SOLIDO	Ej.: Penetración de hidrógeno en metales o aleaciones	Ej.: Amalgamas de mercurio con metales	Ej.: Aleaciones formadas por dos o más metales

8.5 *Solución de gas en líquido. Ley de Henry*

Ejemplos de la vida diaria de tales sistemas son la soda de mesa o cualquier bebida gaseosa, en las cuales el gas CO_2 se encuentra disuelto en agua o en agua con algunos aditivos que le dan sabor y color. Ya en 1803, W. Henry

propuso una ley que ahora lleva su nombre, y que se refiere a la solubilidad de gases en un líquido. Los datos de la tabla 8.I indican que la solubilidad (expresada como fracción molar) es proporcional a la presión parcial del gas en contacto con el líquido.

Presión parcial de oxígeno (mm Hg)	Fracción molar de oxígeno en la solución
30	$8{,}6 \cdot 10^{-7}$
100	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$
200	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$
300	$8{,}6 \cdot 10^{-6}$
600	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$

Tabla 8.I. Resultados experimentales correspondientes a la solubilidad de oxígeno en agua a 30° C.

La representación gráfica de los valores de la presión parcial p del gas disuelto en función de su fracción molar x en el líquido es una línea recta, como se ve en la figura 8.8.

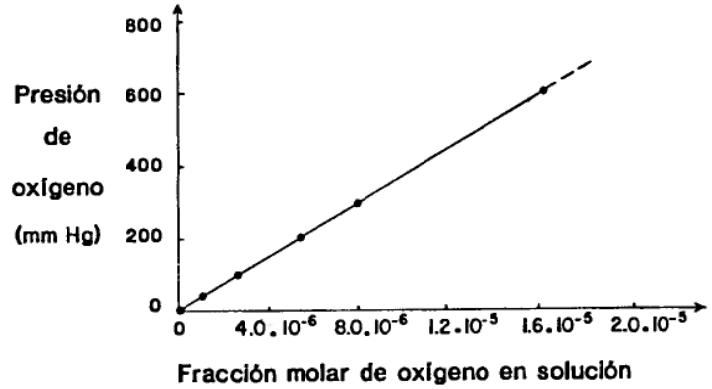


Figura 8.8. Representación de la presión parcial de oxígeno en función de su fracción molar en el líquido. Temperatura 30°C.

La ecuación de esa recta es

$$p = K_H x \qquad 8.1$$

Así queda expresada la ley de Henry. En dicha ecuación, K_H es la llamada constante de la ley de Henry (igual a la pendiente de la recta de la figura: $3{,}52.10^{+7}$ mm Hg en el presente caso). Esta constante es característica del gas y del solvente en el cual está disuelto y es función de la temperatura. Cuanto mayor es el valor de K_H, menor será la solubilidad del gas a una dada presión parcial. En general, la solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura, es decir que K_H aumenta al incrementarse la temperatura. Este hecho explica la formación de burbujas cuando se calienta el agua por ejemplo, debido a que el aire disuelto es expulsado.

Esto también explica que al beber una gaseosa fría se perciba un sabor más "picante" que al beberla a temperatura ambiente, ya que en el primer caso la bebida contiene mayor proporción de CO_2 disuelto.

Es instructivo aplicar la regla de las fases a un sistema formado por un líquido y un gas disuelto, en equilibrio con dicho gas.

$$v = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Esto significa que para determinar el estado del sistema tenemos que especificar dos variables, por ejemplo la presión (del gas) y la temperatura, quedando de esa manera fijada la composición de la fase líquida a través de la ley de Henry.

Es importante destacar que en general la expresión 8.1 es válida sobre un ámbito relativamente reducido de presiones parciales del gas, ya que superado un determinado valor de p, la relación entre p y x deja de ser lineal. Es por esto que la ley de Henry es una *ley límite*, ya que vale solamente en soluciones muy diluidas.

Ejemplo 1.

Calcular la concentración de CO_2 en la soda de mesa si a la temperatura ambiente su presión parcial en el sifón es 4 atm. La constante de Henry del CO_2 en H_2O vale $0{,}139.10^7$ mm de Hg, cuando la presión está expresada en mm de Hg.

Nota: Siempre que se trabaje con la ley de Henry deben usarse concentraciones expresadas en fracción molar.

De la ecuación 8.1

$$x = p/K_H = 4 \text{ atm}.760 \text{ mm Hg atm}^{-1}/0{,}139.10^7 \text{ mm Hg} = 2{,}19.10^{-3}$$

x = número de moles de CO_2 por litro/(número de moles de CO_2 por litro + número de moles de agua por litro). Al considerar un volumen dado, x equivale a la fracción molar.

La densidad del agua a temperatura ambiente es 1,0 g. cm^{-3}, por lo tanto, la masa de 1 litro de agua es 1 kg. En consecuencia, el número de moles de moléculas de agua será 1000 g / (18 g mol^{-1}) = 55,56 moles.

$$2{,}19.10^{-3} = \text{molaridad } CO_2 / (\text{molaridad } CO_2 + 55{,}56)$$

De aquí se obtiene que

$$2{,}19.10^{-3} (\text{molaridad } CO_2 + 55{,}56) = \text{molaridad } CO_2$$

y reordenando

$$\text{molaridad } CO_2 - 2{,}19.10^{-3} \text{ molaridad } CO_2 - 2{,}19 \times 10^{-3}.55{,}56 = 0$$

$$\text{molaridad } CO_2 (1 - 2{,}19.10^{-3}) - 0{,}122 = 0$$

y despreciando $2{,}19.10^{-3}$ frente a 1 queda

$$\text{molaridad } CO_2 = 0{,}122$$

Se puede ver que hubiéramos obtenido el mismo resultado si hubiésemos despreciado la molaridad del CO_2 frente a 55,56, dado que la solubilidad de CO_2 en agua es relativamente baja.

8.6 *Solución de líquido en líquido. Ley de Raoult.*

Al estudiar algunas de las propiedades de las soluciones, F. Raoult, en 1885, comprobó que la presión de vapor parcial de cada componente líquido de una solución es directamente proporcional a su fracción molar en la misma. La constante de proporcionalidad es la presión de vapor de dicho líquido puro. Matemáticamente, para una solución binaria se cumple :

$$p_1 = p^o_1 \; x_1 \qquad 8.2$$

$$p_2 = p^o_2 \; x_2$$

donde:

p_1 = presión de vapor parcial del componente 1 sobre la solución
p^o_1 = presión de vapor del componente 1 puro
x_1 = fracción molar del componente 1 en la solución

En una solución de líquido en líquido, la presión de vapor total de la solución es la suma de las presiones de vapor parciales de cada líquido.

$$p_T = p_1 + p_2$$

De la misma forma que la ley de Henry, la de Raoult también es una ley límite, ya que en la mayoría de las soluciones es válida solamente para el solvente en soluciones muy diluidas respecto del soluto, es decir, cuando $x_{solvente}$ tiende a 1.

Para simplificar la notación, llamaremos de aquí en adelante 1 al solvente y 2 al soluto.

Como $x_1 + x_2 = 1$, otra forma de expresar matemáticamente la ley de Raoult es :

$$p_1 = (1 - x_2) \; p^o_1 \qquad 8.3$$

Las soluciones que obedecen la ley de Raoult para cualquier concentración son llamadas *soluciones ideales*. Todas las soluciones tienden a un comportamiento ideal cuando son muy diluidas.

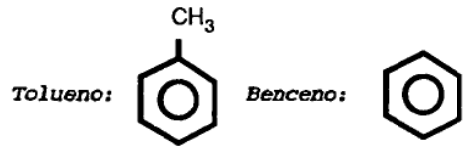
Nota: Si se analiza el mismo componente de la solución, por ejemplo el 1, se aplicará la ley de Henry en el extremo de concentraciones muy bajas (x tendiendo a cero) y la ley de Raoult en el otro extremo (x tendiendo a uno).

Existe cierto tipo de soluciones que aun a concentraciones bastante altas se comportan idealmente, pudiendo incluso encontrarse algunos pocos casos de soluciones que se comportan prácticamente en forma ideal a todas las concentraciones.

Se puede dar una interpretación a nivel microscópico para explicar la causa por la cual la presión de vapor de uno de los componentes de una solución, el solvente en este caso, disminuye cuando hay presente un soluto. La presión de vapor de un solvente puro dependerá de tres factores: uno es la temperatura, que ya fue discutido a comienzos de este capítulo. Los otros dos son: el número de moléculas que se encuentran en la interfase líquido-aire, y las interacciones que hay entre cada molécula y sus vecinas. Si se reemplazan algunas de las moléculas por otras diferentes, lo cual es equivalente a introducir un soluto, habrá menos moléculas del solvente por unidad de superficie y por lo tanto disminuirá la presión de vapor, dependiendo esa disminución del número de

moles de moléculas de soluto introducidas, respecto del número total. Cuanto más moléculas de soluto se introduzcan en el solvente, menos moléculas de solvente habrá en la interfase, y en consecuencia será menor la presión de vapor del solvente. De aquí resulta que p_1 es proporcional a x_1, y como además p_1 debe ser igual a p^o_1 cuando $x_1 = 1$, resulta la ley de Raoult: $p_1 = x_1 p^o_1$, válida a una dada temperatura.

Como ya mencionamos, p_1 no depende solamente de la temperatura y de la cantidad de moléculas de soluto introducidas, sino también de las interacciones de cada molécula con sus vecinas. Si algunas de estas moléculas vecinas corresponden al soluto, y si la interacción solvente-soluto es distinta a la interacción solvente-solvente, la presión de vapor p_1 cambiará no sólo por la menor cantidad relativa de moléculas, sino también por esa diferencia en la fuerza de interacción. En otras palabras, podemos decir que solamente en los casos en los que las interacciones soluto-solvente sean iguales a las soluto-soluto o solvente-solvente se cumplirá estrictamente la ley de Raoult, por ejemplo en ciertas soluciones de no-electrolitos, formadas por componentes cuyas estructuras moleculares son muy parecidas, tales como tolueno en benceno.



En este caso la solución se comporta prácticamente en forma ideal en todas las proporciones.

Recordemos el resultado de aplicar la regla de las fases de Gibbs al equilibrio líquido-vapor de un componente puro: $v = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$. Esto indica que fijando la temperatura, queda fijada la presión de vapor del sistema o viceversa. Veamos qué sucede en el caso de dos líquidos miscibles en equilibrio con sus vapores.

$$v = 2 - 2 + 2 = 2$$

Observamos que en este caso no alcanza con fijar la temperatura para caracterizar el estado del sistema, sino que también habrá que fijar la composición del líquido (o la del vapor, ya que ambas están relacionadas a través de la ley de Raoult si su comportamiento es ideal, o de alguna modificación que tenga en cuenta situaciones reales).

Por la ley de las presiones parciales del Dalton, la presión total p_T del vapor en equilibrio con la solución ideal será

$$p_T = p_1 + p_2$$

y por la aplicación de la ley de Raoult a ambos componentes, ya que la solución es ideal, resulta

$$p_T = (1 - x_2)\, p^o_1 + x_2\, p^o_2 =$$

$$= p^o_1 - p^o_1\, x_2 + p^o_2\, x_2 =$$

$$= p^o_1 + x_2\,(p^o_2 - p^o_1) \qquad 8.4$$

ó

$$p_T = p^o_2 + x_1\,(p^o_1 - p^o_2) \qquad 8.5$$

La expresión matemática que vincula la presión de vapor de la solución con la composición de la misma (expresada en x_2) es la que corresponde a una recta. La pendiente de esta recta es $(p^o_2 - p^o_1)$, por lo tanto, cuanto mayor sea esta diferencia, mayor será la pendiente de la recta. Además, cuando $x_2 = 0$, la presión de vapor total (p_T) es la presión de vapor del solvente puro (p^o_1). Cuando $x_2 = 1$ (máximo valor posible), la presión de vapor total es la presión de vapor del soluto puro (p^o_2).

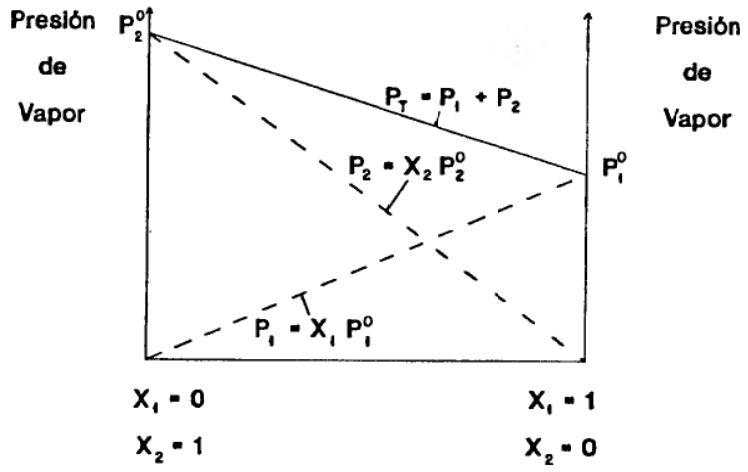


Figura 8.9. Representación de las presiones de vapor del solvente (1), soluto (2) y de la presión de vapor total (p_T) en función de la composición de la solución, para un sistema ideal.

La mayoría de los sistemas no son ideales, por lo tanto no cumplen con la ley de Raoult, excepto en el extremo de soluciones muy diluidas ($x_2 \rightarrow 0$). La representación gráfica del comportamiento de un componente en un sistema no ideal está dada en forma esquemática en la Figura 8.10.

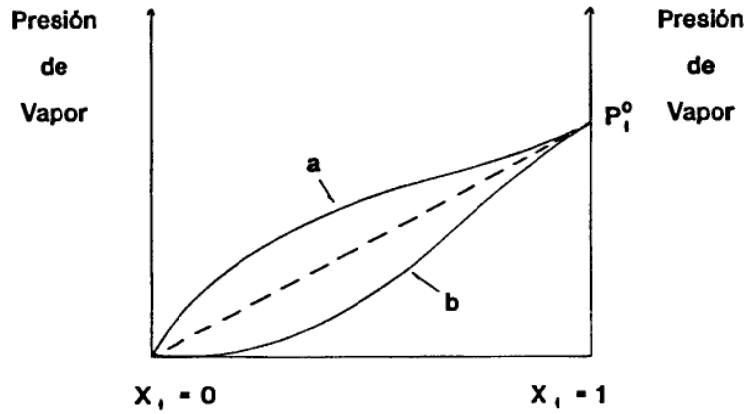
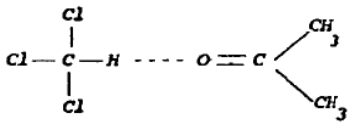


Figura 8.10. Representación esquemática de la presión de vapor de un componente cuyo comportamiento es no ideal, en función de la fracción molar de ese componente a una dada temperatura. La línea cortada corresponde a un sistema ideal. Para el significado de a y b, ver texto.

Cuando la presión de vapor de un dado componente es mayor que la predicha por la ley de Raoult, decimos que presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult (curva *a* de la Fig. 8.10), y que presenta desviaciones negativas a la ley de Raoult cuando la presión de vapor es menor que la que corresponde según la ley de Raoult (curva *b* de la Fig. 8.10).

Veamos primero sistemas que presentan *desviaciones negativas a la ley de Raoult*. Esto significa que la presión de vapor del componente es menor que la predicha por la ley de Raoult. A nivel microscópico, esto implica que la interacción entre moléculas de solvente con moléculas de soluto es más fuerte que las interacciones entre moléculas de soluto o de solvente consigo mismo. Un ejemplo de este tipo de comportamiento es la mezcla acetona-cloroformo.



En ella se forma una unión puente de hidrógeno entre el hidrógeno de la molécula de cloroformo y el oxígeno de la molécula de acetona. Esta unión no puede formarse ni en el $CHCl_3$ (cloroformo) puro, por carecer de átomos de oxígeno, ni en la $(CH_3)_2CO$ (acetona) pura, porque sus átomos de hidrógeno no tienen las características eléctricas adecuadas, necesarias para formar uniones puente de hidrógeno. Debido a esta interacción fuerte en la solución, la tendencia de las moléculas a pasar a la fase vapor es menor que la predicha por la ley ideal de Raoult, dando como resultado desviaciones negativas a ella. En la Figura 8.11 se representan las presiones de vapor de cada componente y la presión de vapor total en función de la composición para un sistema que presenta desviaciones negativas a la ley de Raoult.

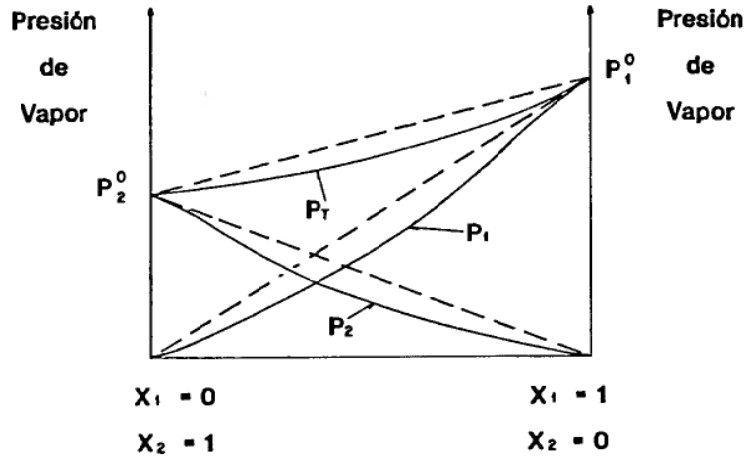


Figura 8.11: Representación de la presión de vapor en función de la composición de un sistema que presenta desviaciones negativas a la ley de Raoult, a temperatura constante. Las líneas cortadas indican el comportamiento de un sistema ideal.

¿Cómo serán las interacciones entre moléculas del componente 1 ó del 2, comparadas con las de los pares 1-2, que se producen al mezclar ambos componentes, si el sistema presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult? ¿Cómo se traduce esto en términos de presión de vapor? Las interacciones entre moléculas del componente 1 o del componente 2 son más fuertes que las de los pares 1-2. Esto significa que las moléculas tienen una tendencia mayor a escaparse hacia la fase vapor que la predicha por la ley de Raoult.

Muchas veces se producen sistemas que muestran desviaciones positivas a la ley de Raoult cuando se mezclan líquidos polares con líquidos no polares.

En estos casos se está reemplazando la atracción fuerte entre dos moléculas polares por la atracción mucho más débil entre una molécula polar y otra no polar. Un ejemplo de este tipo de sistemas es el formado por sulfuro de carbono (CS_2), molécula lineal y por lo tanto no polar, con acetona, molécula que sí es polar. En la Figura 8.12 se muestra el comportamiento de este sistema.

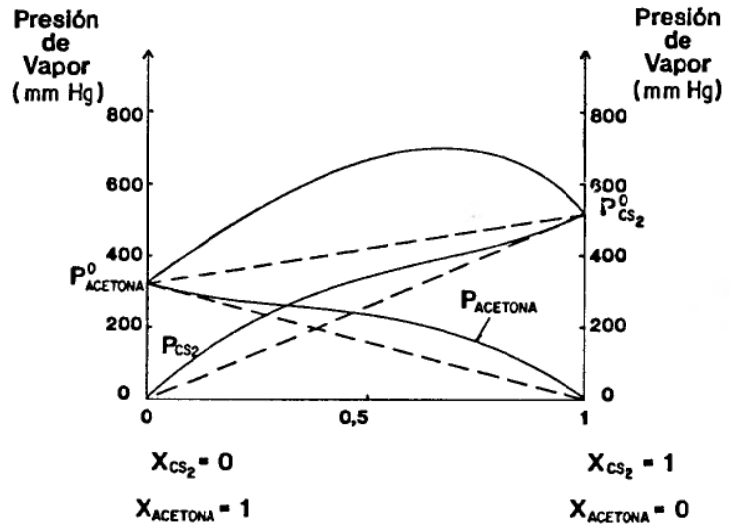


Figura 8.12. Representación, a temperatura constante, de la presión de vapor del sistema sulfuro de carbono-acetona, que presenta desviaciones positivas a la ley de Raoult. Las líneas cortadas indican el comportamiento de un sistema ideal.

Nótese que, tanto en esta figura como en la anterior, para cada uno de los componentes, en los extremos donde su fracción molar tiende a 1, se cumple la ley límite de Raoult, pero que no ocurre lo mismo para la p_T, ya que ésta resulta de la suma de las presiones parciales de los dos componentes.

8.7 *Diagrama de fases para sistemas de dos componentes*

En la primera parte de este capítulo hemos visto la importancia que tiene conocer los diagramas de fases para sistemas de un componente, ya que ellos nos permiten ubicar de inmediato en un plano P – T las zonas de existencia de cada fase, gaseosa, líquida o sólida, y las zonas de coexistencia de dos o tres

fases en el equilibrio. Del mismo modo es útil tener los diagramas de fases de mezclas binarias, en particular los que corresponden a los sistemas líquido-vapor en equilibrio, discutidos hasta este momento. Es obvio que la situación es ahora un poco más complicada, ya que existe una variable más que en el caso de un componente, que es la composición (tanto del líquido como del vapor). Nuestro objetivo será trazar gráficos en los cuales se muestren las zonas de existencia de la fase líquida pura, de la fase vapor pura, y la zona de coexistencia de ambas fases. Dado que en el plano podemos representar solamente dos variables, elegiremos siempre la composición (del líquido y del vapor) como variable independiente, y como variable dependiente tendremos dos posibilidades: la presión o la temperatura. Comenzaremos por la primera opción. Para poder dibujar el diagrama de fases, será necesario primero calcular la composición del vapor en el equilibrio con una solución de composición dada. El sistema esta constituido por una fase vapor de dos componentes, cuyas fracciones molares serán y_1 e y_2, y una fase líquida de los mismos dos componentes, cuyas fracciones molares serán x_1 y x_2. Supondremos que el sistema se comporta idealmente, es decir que cumple con la ley de Raoult.

Por la ley de Dalton

$$p_1 = y_1 p_T = y_1 (p_1 + p_2)$$

$$y_1 = p_1 / (p_1 + p_2)$$

Aplicando la ley de Raoult

$$y_1 = x_1 p^o_1 / (x_1 p^o_1 + x_2 p^o_2) \qquad 8.6$$

$$y_1/x_1 = p^o_1 /(x_1 p^o_1 + x_2 p^o_2) = p^o_1 / (p^o_1 (x_1 + x_2 p^o_2 / p^o_1))$$

De aquí resulta que

$$y_1 / x_1 = 1 / (x_1 + x_2 p^o_2 / p^o_1) \qquad 8.7$$

De esta ecuación, y teniendo en cuenta que $x_1 + x_2 = 1$, resulta que si p^o_2 es mayor que p^o_1, $y_1/x_1 < 1$. Razonando en forma análoga, si $p^o_2 < p^o_1$, $y_1/x_1 > 1$. Dicho en otra palabras, el vapor es siempre más rico en el componente más volátil (para el caso de sistemas ideales o aquéllos que no se alejan demasiado de la idealidad). Calculando y_1 para cada x_1 (Ec.8.6) podemos obtener la curva correspondiente a las composiciones del vapor en equilibrio con la solución líquida. Si la dibujamos, junto con la de la composición del líquido, se obtiene el gráfico de la figura 8.13.

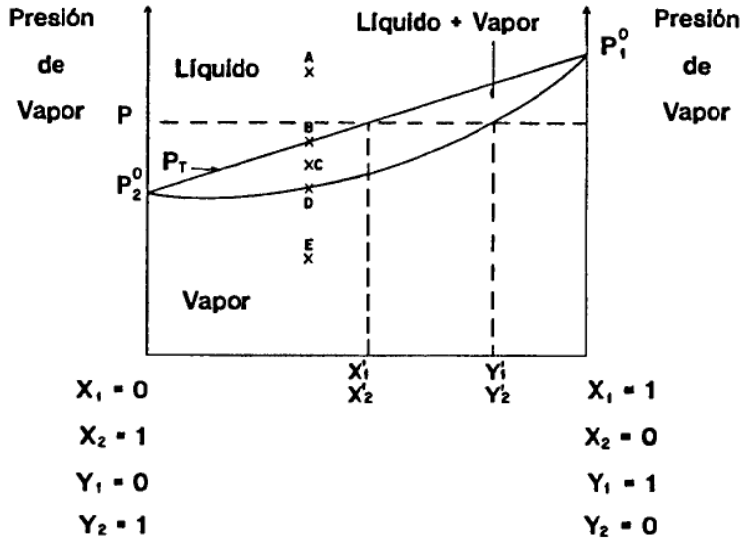


Figura 8.13. Diagrama de fases presión-composición para líquido-vapor de un sistema binario ideal, a temperatura constante.

Es importante observar que la fracción molar del componente 2 también se puede extraer del gráfico, pues la suma de las fracciones molares es 1 y por lo tanto la fracción molar del componente 2 es $1 - x_1 = x_2$.

La recta señalada como p_T es la misma que teníamos antes, expresión de la ley de Raoult (Ec. 8.5). La curva por debajo de esta recta se obtuvo a través de la ecuación 8.6, y representa las composiciones del vapor en equilibrio con un dado líquido, a una determinada presión; es decir que a la presión p se encuentran en equilibrio un líquido de composición x_1', x_2' y un vapor de composición y_1', y_2'. En las condiciones correspondientes a los puntos ubicados por debajo de la curva correspondiente al vapor solamente existe la fase vapor, y por encima de la recta solamente la fase líquida. Recordemos además que este diagrama de fases corresponde a una dada temperatura.

Ejemplo 2.

Aplicando la regla de las fases de Gibbs, determinar la variancia del sistema líquido-vapor ideal en los puntos A, B, C, D y E de la Fig 8.13.

Analizando el punto A encontramos al sistema en una sola fase líquida. Por lo tanto

$$v = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$$

O sea que para determinar el estado de un sistema en la zona donde existe sólo el líquido, habrá que indicar la temperatura, la presión y la composición del líquido.

En E obtendremos el mismo resultado: la variancia es tres. Se deben fijar la temperatura, la presión y la composición (del vapor en este caso).

¿Qué sucede en B, C y D, donde tenemos dos fases, líquido y vapor, en equilibrio entre sí? C = 2, P = 2; en consecuencia, v = 2. Como la temperatura ya está fijada, queda solamente otra variable para fijar, que puede ser por ejemplo la presión, ya que al dar su valor, quedan determinadas las composiciones de ambas fases en el equilibrio. También es posible elegir como segunda variable cualquiera de las composiciones, líquido o vapor, ya que así quedan determinadas automáticamente, a través del diagrama de fases, la composición de la otra fase y la presión.

Analicemos ahora el sistema indicado por el punto A de la Figura 8.14.

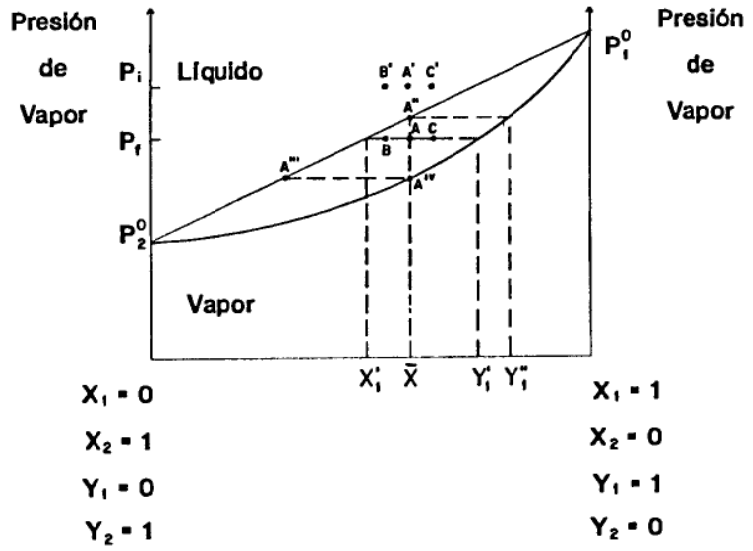


Figura 8.14. Diagrama de fases presión-composición para líquido-vapor de un sistema binario ideal, a temperatura constante.

El diagrama nos indica que ese punto no representa un sistema de existencia real, ya que no puede representar una composición $\bar{x}$, sino que hay dos fases en equilibrio, una líquida de composición x_1', y otra vapor de composición y_1'. ¿Cuál es entonces la diferencia entre un sistema representado por el punto A y otros representados por ejemplo por los puntos B ó C? A primera vista, el diagrama de fases indicaría que no hay ninguna diferencia entre ellos, ya que la única información que nos da hasta el momento es que para todos ellos, se encuentran en equilibrio una fase líquida, de composición x_1', y una fase vapor, de composición y_1'. Sin embargo, sabemos que alguna diferencia deber haber entre estos sistemas, ya que se los obtiene partiendo de líquidos de composiciones diferentes, indicados por los puntos B' y C' de la Fig. 8.14, a presión p_i, y disminuyendo la presión hasta p_f. Si analizamos qué sucede mientras se disminuye la presión podemos obtener alguna indicación cualitativa respecto de la pregunta que queremos contestar. Si partimos del sistema representado por A', de composición $\bar{x}$, y disminuimos la presión, mientras no se llegue a la línea recta, el sistema no sufrirá cambios en cuanto a sus fases, es decir que seguiremos en presencia de líquido solamente. Cuando se toca la recta en el punto A", aparecerá una muy pequeña cantidad de vapor en equilibrio, de composición y_1''. A medida que se sigue bajando la presión, aparece cada vez más vapor y la composición del líquido se va moviendo desde el punto A" hasta el punto A"', mientras que la del vapor se desplaza hasta el punto A^{IV}. En ese momento prácticamente no queda ya nada de líquido. Una vez que la presión desciende por debajo de la curva, ya no habrá más líquido y el sistema consistirá enteramente de vapor, de composición $\bar{x}$ nuevamente. La conclusión cualitativa es que la longitud de los segmentos que van desde la composición media del sistema, $\bar{x}$ por ejemplo, hasta su intersección con la recta del líquido y la curva del vapor, x_1' e y_1', está relacionada con las cantidades relativas de las dos fases, y que esta relación es inversa: cuanto más largo el segmento, menor es la cantidad relativa presente de esa fase.

Nota: se puede deducir una ecuación cuantitativa para estas conclusiones. No lo haremos aquí, sino que solamente daremos el resultado. Es la llamada *regla de la palanca*.

$$n_v\,(y_1' - \bar{x}) = n_L\,(\bar{x} - x_1') \qquad 8.8$$

Donde n_v = n° de moles de vapor
n_L = n° de moles de líquido

El hecho de que el vapor en equilibrio con una solución líquida está enriquecido con respecto al componente más volátil se usa para separar los dos componentes a través de un proceso llamado *destilación*. Dado que este proce-

dimiento se realiza en general a presión constante, para poder explicarlo será necesario primero encontrar el diagrama de fases temperatura-composición para un sistema líquido-vapor binario. Si el sistema es ideal, el diagrama correspondiente es el que se muestra en la Figura 8.15.

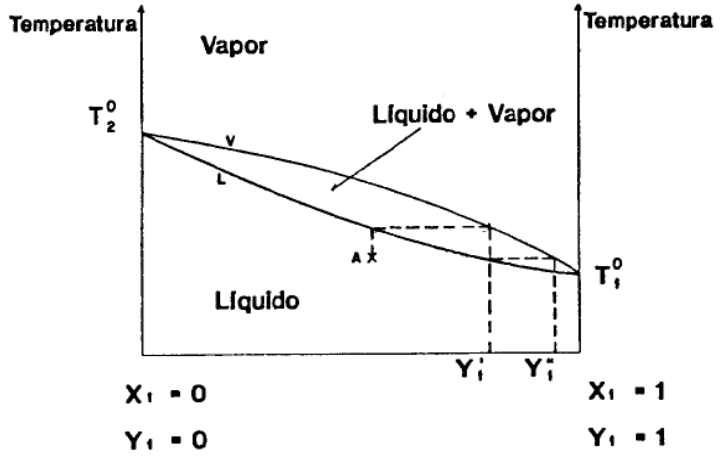


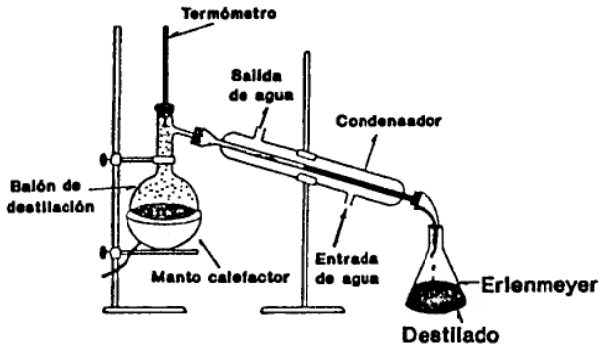
Figura 8.15. Diagrama de fases temperatura-composición para líquido-vapor a presión constante, para un sistema ideal.

Es importante destacar los siguientes puntos de este diagrama, que lo diferencian del diagrama presión-composición.

a) El componente que tenía la presión de vapor p° más alta, obviamente tiene la temperatura de ebullición T° más baja. En el presente caso es el componente 1.
b) En las condiciones correspondientes a la parte inferior del diagrama, por debajo de la curva (L), tiene existencia la solución líquida, y la curva inferior indica las composiciones del líquido. Asimismo, la curva superior (V) indica las composiciones del vapor y por encima de ella corresponden situaciones en las que tiene existencia la fase vapor. Entre las dos curvas coexisten las fases líquida y vapor.
c) La curva del líquido no es una recta, como en el caso del diagrama presión-composición, a pesar de tratarse de un sistema ideal, porque no existe ninguna ley similar a la de Raoult que vincule la temperatura de ebullición de una solución binaria en forma lineal con la composición.

Supongamos partir de una mezcla líquida representada por el punto A en la Fig. 8.15. Cuando se la calienta, al llegar a la curva del líquido, aparece un

vapor de composición y_1', enriquecido en el componente más volátil, pues es el de menor temperatura de ebullición. Si se condensa ese vapor por enfriamiento, se obtiene un líquido de la misma composición, el cual, al ser calentado, produce un vapor en equilibrio de composición y_1'', mucho más rico todavía en el componente 1 que el vapor de composición y_1'. Si se repite varias veces esta operación, vemos que el vapor va tendiendo con mayor o menor rapidez al componente 1 (el más volátil). Por otro lado, la composición del líquido remanente va cambiando también, enriqueciéndose en el componente 2, ya que estamos extrayendo el componente 1, observándose en consecuencia un aumento de la temperatura de ebullición de la mezcla. La mayor o menor velocidad con que se pueden separar los dos componentes, es decir el número de pasos necesarios para lograr dicha separación, dependerá de la inclinación de las curvas, o sea de la separación entre los dos puntos de ebullición de los componentes puros; cuánto más distanciados estén, más fácil y más rápida será la separación por destilación. El procedimiento que acabamos de describir es lo que se llama *destilación simple*.



Aparato para una destilación simple

En realidad, mediante el uso de columnas de destilación adecuadas, se puede lograr a lo largo de ellas un gradiente de temperatura, donde la temperatura mayor se encuentra en la parte inferior de la columna y la menor en la parte superior, donde está la salida lateral que conduce al condensador de los vapores. En sucesivas zonas de la columna se establecen distintos equilibrios líquido-vapor, en forma similar a lo que se hace en la destilación simple, a través de un cierto número de operaciones separadas y consecutivas, de forma que sólo el vapor más volátil puede llegar al tope y de allí pasar al refrigerante y condensarse. De este modo se puede lograr la separación de los líquidos en

una sola operación, método mucho mas eficiente y rápido que el de la destilación simple, para la cual se deben hacer *n* operaciones. Cuanto más eficiente es la columna de destilación, tanto más fácil será lograr la separación de dos líquidos cuyos puntos de ebullición se encuentran muy cercanos entre sí, operación casi imposible por el método de la destilación simple. El método que acabamos de describir es el de la *destilación fraccionada*.

8.8 *Mezclas azeotrópicas*

Para sistemas binarios que presentan desviaciones no demasiado pronunciadas respecto de la ley de Raoult son aplicables las mismas conclusiones que acabamos de dar para sistemas ideales. En algunos casos, las desviaciones respecto de la idealidad son tan grandes que los diagramas de fases temperatura-composición presentan máximos o mínimos. Veamos un caso típico representado en la Figura 8.16.

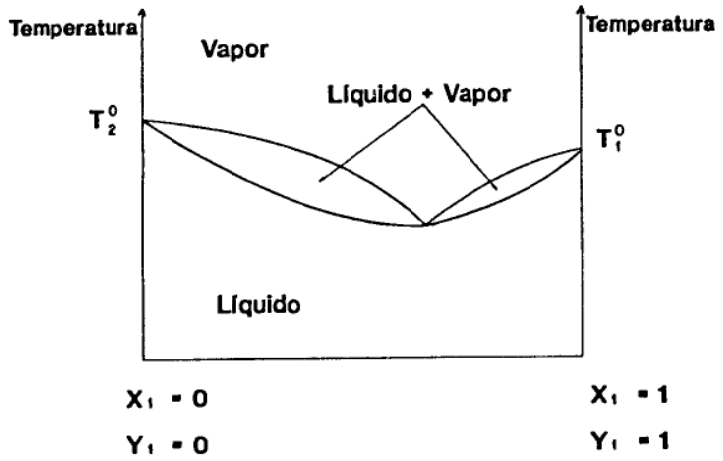


Figura 8.16. Diagrama de fases temperatura-composición de un sistema que presenta azeótropo.

Este sistema presenta desviaciones positivas respecto de la idealidad tan pronunciadas que aparece un mínimo en las temperaturas de ebullición. Un líquido con la composición que corresponde al mínimo destila a temperatura constante y el vapor tiene la misma composición que el líquido. En consecuencia, no es posible separar ese líquido en sus componentes. Las mezclas que

cumplen con esas condiciones son llamadas *mezclas azeotrópicas*. Los sistemas con azeótropo con punto de ebullición mínimo presentan el problema que al destilar cualquier mezcla, solamente se logra obtener uno de los componentes puros, que queda como residuo en el balón de destilación, dado que el vapor condensado tiende siempre hacia la composición del azeótropo. Para entender mejor esto, podemos imaginar que el azeótropo es un "compuesto" formado entre los dos componentes y aplicar a cada una de las ramas del diagrama lo discutido anteriormente sobre destilación simple y fraccionada de mezclas que no presentan mínimo en la temperatura de ebullición. Vemos que, aunque la composición del sistema inicial se encuentre de un lado o del otro del azeótropo, el vapor condensado tiene siempre la composición de él. Por ejemplo, en el caso particular del sistema etanol-agua, el producto final de su destilación a 1 atm de presión es una mezcla que contiene aproximadamente 4 % de agua. El azeótropo es el alcohol etílico común que es posible adquirir en las farmacias. Para obtener etanol sin agua, que es el llamado alcohol absoluto, hay que recurrir a otros métodos de separación.

Existen casos como el sistema HCl-H_2O, en los que aparecen desviaciones negativas respecto de la idealidad muy pronunciadas, lo que conduce a que este sistema presenta un diagrama de fases con azeótropo de temperatura de ebullición máxima. En este caso tampoco es posible separar ambos componentes por destilación, con la diferencia con el caso anterior que el azeótropo es la mezcla que queda en el balón de destilación, luego de haber separado por condensación uno u otro de los componentes, dependiendo de cual era la composición de la mezcla original. Este comportamiento ocurre cuando los componentes de la mezcla binaria se atraen entre sí con mayor intensidad que cada uno de los componentes individualmente.

C: PROPIEDADES COLIGATIVAS

Todos los solutos estudiados en los puntos anteriores eran volátiles, igual que el solvente, de manera que la distinción entre uno y otro es una cuestión de definición: cuando la fracción molar del soluto supera 0,5, pasa a convertirse en solvente, y viceversa.

Vamos a analizar ahora qué sucede cuando el soluto es no volátil, como por ejemplo sal común o azúcar disueltos en agua. En este caso, el soluto no puede convertirse en solvente, debido a su solubilidad limitada. Sin embargo, se encuentra experimentalmente que a concentraciones bajas se puede aplicar también la ley de Raoult al solvente. Esto permite estudiar varios fenómenos que dependen de la concentración del soluto y no de sus características, y que se denominan *propiedades coligativas*.

Veamos los siguientes hechos, algunos de ellos seguramente conocidos por Uds.: a)En lugares fríos, donde en invierno la temperatura desciende por

debajo de 0 °C, es necesario agregar una sustancia anticongelante al agua contenida en los radiadores de los autos. Esto se hace para prevenir que se forme hielo y que en consecuencia el radiador no funcione como disipador de calor al no haber más circulación de líquido. b)En esos mismos lugares, para evitar lo mismo y así prevenir accidentes, se echa sal común o cloruro de calcio sobre las calles y las aceras cuando la temperatura desciende por debajo del punto de congelación del agua. c)Los glóbulos rojos de la sangre, colocados en agua pura, revientan, y colocados en solución salina muy concentrada, disminuye su tamaño. d)En muchos lugares se utiliza un método llamado ósmosis inversa para obtener agua potable a partir de agua salobre.

Como veremos en esta sección, todos estos hechos, aparentemente sin ninguna conexión entre sí, se explican con las mencionadas propiedades coligativas.

Estudiaremos entonces esas propiedades, que son el *descenso relativo de la presión de vapor*, el *ascenso ebulloscópico*, el *descenso crioscópico* y *la presión osmótica*. El estudio tomará en cuenta tanto los solutos no iónicos como los solutos iónicos.

8.9 *Descenso relativo de la presión de vapor*

Como ya vimos en la sección 8.3 de este capítulo, la presión de vapor de un líquido puro depende de la temperatura y se simboliza p^0_1. Al agregar un soluto no volátil (componente 2) a la misma temperatura, disminuye la presión de vapor del solvente encima de la solución. Su nuevo valor lo denominamos p_1. Aplicando la ley de Raoult, ya vista, y recordando que $x_1 + x_2 = 1$, tendremos

$$p_1 = x_1 p°_1 = (1 - x_2) p°_1 = p°_1 - p°_1 x_2$$

Reordenando la ecuación queda

$$(p°_1 - p_1)/p°_1 = x_2,$$

es decir que el *descenso relativo de la presión de vapor* es numéricamente igual a la fracción molar del soluto, x_2.

Cuando el soluto es no volátil, la presión de vapor del solvente encima de la solución (p_1) es igual a la presión de vapor total de la solución, y en el caso de que la solución sea diluida se puede hacer la misma aproximación para un soluto volátil. La ecuación anterior queda entonces

$$(p°_1 - p_{SN})/p°_1 = x_2 \qquad 8.9$$

Observando esta relación, podemos decir que el valor del descenso relativo de la presión de vapor depende de la temperatura (porque las presiones dependen de ella), del tipo de solvente y de la fracción molar del soluto (por ahora nos referiremos únicamente a solutos que no se disocian ni se asocian), pero que es totalmente independiente de la naturaleza del soluto, porque en ninguna parte de la ecuación aparecen propiedades del mismo. Esa es la característica de las propiedades coligativas.

Una aplicación muy importante de esta ecuación consiste en utilizarla para calcular la masa molar (desconocida) de un soluto, a partir de datos experimentales de descenso de presión de vapor.

Ejemplo 3.

Se disolvieron 100 g de un soluto no volátil en 200 g de agua a 25 °C. Se determinó que la presión de vapor del solvente sobre la solución es 23,15 mm Hg. Calcular la masa molar de esa sustancia.

Dato: $p°_{H2O}$ (25 °C) = 23,76 mm Hg

Aplicando la ecuación anterior podemos calcular la fracción molar del soluto.

$$(p°_1 - p_1)/p°_1 = x_2 = (23{,}76 \text{ mmHg} - 23{,}15 \text{ mm Hg})/23{,}76 \text{ mm Hg} =$$

$$= 0{,}02567$$

y utilizando la definición de fracción molar se llega a que

$$x_2 = (m_2/M_2)/(m_2/M_2 + m_{solvente}/M_{solvente}) =$$

$$= (100 \text{ g}/M_2)/(100 \text{ g}/M_2 + 200 \text{ g}/(18 \text{ g mol}^{-1})) = 0{,}02567$$

donde m se refiere a masa y M a masa molar.

$$x_2(100 \text{ g}/M_2 + 200 \text{ g}/(18 \text{ g mol}^{-1})) - 100 \text{ g}/M_2 =$$

$$= 100 \text{ g}/M_2 \, (x_2 - 1) + x_2 \, 200 \text{ g}/(18 \text{ g mol}^{-1}) = 0$$

$$100 \text{ g}(1 - x_2)/M_2 = x_2 \, 200 \text{ g}/(18 \text{ g mol}^{-1})$$

Despejando M_2 y reemplazando el valor de x_2 se obtiene el resultado buscado.

$$M_2 = 100.18(1 - x_2)/(200 \, x_2) \text{ g mol}^{-1} =$$

$$= 100.18(1 - 0{,}02567)/(200.0{,}02567) \text{ g mol}^{-1} = 342 \text{ g mol}^{-1}$$

8.10 *Ascenso ebulloscópico y descenso crioscópico*

Ahora abordaremos el desarrollo teórico cuyas conclusiones nos permitirán trabajar con estas propiedades coligativas. Retomemos el diagrama de fases (P,T) de un componente puro, agua para el presente caso. En la figura 8.17, las líneas llenas representan los puntos de equilibrio entre las fases sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor respectivamente.

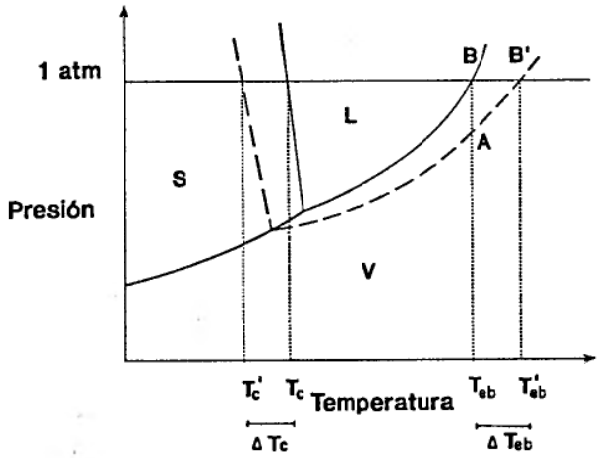


Figura 8.17. Diagrama mostrando la existencia del ascenso ebulloscópico debido a la presencia de un soluto no volátil en un solvente volátil.

Nos interesa ver cómo afecta a estas curvas el agregado de un soluto no volátil. Ya sabemos que el agregado del soluto disminuye la presión de vapor del solvente, a cualquier temperatura. Por lo tanto, para una dada cantidad de soluto, los nuevos puntos de equilibrio estarán sobre las curvas cortadas de la figura. Recordando que la temperatura de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a 760 mm Hg (= 1 atm), vemos que la temperatura de ebullición del solvente puro es la que corresponde al punto B, es decir T_{eb}; al agregar un soluto para formar una solución, ésta recién alcanzará una presión de vapor igual a 760 mm Hg a una temperatura

mayor, correspondiente al punto B', es decir T_{eb}. Dado que T'_{eb} es mayor que T_{eb}, a la diferencia entre ambas, $\Delta T = T'_{eb} - T_{eb}$, se la denomina *ascenso ebulloscópico*. La expresión de la ley de Raoult nos indica que cuanto mayor es la cantidad de soluto disuelto, menor es la presión de vapor del solvente, por lo tanto más se alejará la curva de presión de vapor en función de la temperatura de la correspondiente al solvente puro, y mayor será en consecuencia el ascenso ebulloscópico. En la figura 8.18 se muestran, en forma ampliada alrededor del punto de ebullición, las curvas de presión de vapor en función de la temperatura del solvente puro (línea llena) y de dos soluciones con diferentes cantidades disueltas de soluto (líneas cortadas); la inferior corresponde a la concentración mayor de soluto. En base a estas curvas trataremos de encontrar la relación que existe entre el ascenso ebulloscópico y la concentración de la solución.

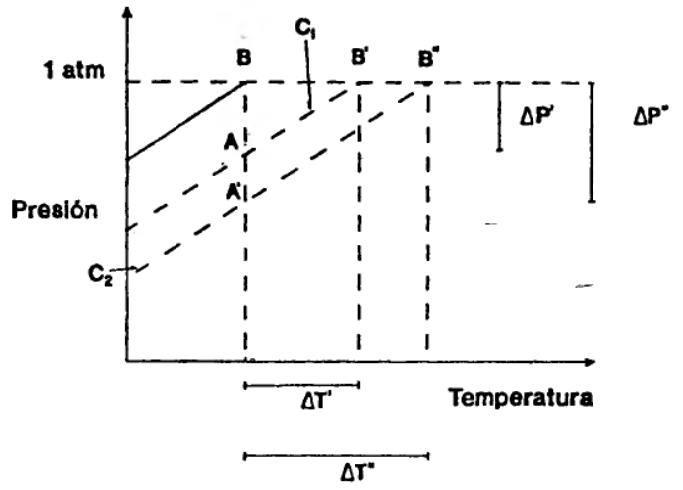


Figura 8.18. Relación entre el descenso de la presión de vapor y el ascenso ebulloscópico ($c_2 > c_1$).

Observemos qué significado tienen los segmentos BA y BA'. El primero da la diferencia entre los valores de la presión de vapor del solvente puro (punto B) y la presión de vapor del solvente sobre la solución de concentración c_1 (punto A), es decir indica el descenso de la presión de vapor del solvente sobre la solución de concentración c_1. El segmento BA' indica el descenso de la presión de vapor del solvente sobre la solución de concentración c_2.

Para pequeños intervalos de presión y temperatura podemos considerar

que los tramos AB' y A'B" son rectos, en consecuencia, y utilizando propiedades de triángulos semejantes, es posible escribir la siguiente proporción: BA/BA' = BB'/BB". Reemplazando resulta que

$$\Delta p' / \Delta p'' = \Delta T' / \Delta T''.$$

Recordando que $\Delta p = p^\circ - p = x_2\, p^\circ$, y reemplazando en la expresión anterior, se obtiene que

$$\Delta T' / \Delta T'' = x'_2 / x''_2,$$

donde x'_2 y x''_2 son las fracciones molares correspondientes a las dos concentraciones utilizadas.

El significado de esta última ecuación es que el ascenso ebulloscópico es directamente proporcional a la fracción molar del soluto, $\Delta T \propto x_2$. Puntualizaremos aquí que esta proporción es válida únicamente a concentraciones de soluto muy bajas. Hay dos aproximaciones hechas en la deducción que son válidas solamente en esas condiciones. Ud. debería ser capaz de descubrirlas, sin nuestra ayuda.

Si la solución es muy diluida, el número de moles de solvente es mucho mayor que el número de moles de soluto y por lo tanto

$$x_2 \approx \text{Nº moles de soluto/Nº moles de solvente}$$

Llamando m_2 y m_1 a las masas de soluto y solvente respectivamente y M_1 a la masa molar del solvente, obtenemos

$$x_2 = (m_2/M_2)/(m_1/M_1) = m_2\, M_1/(m_1\, M_2)$$

Queremos obtener una expresión del ascenso ebulloscópico en función de la molalidad de la solución. Para eso veamos cuál es la molalidad correspondiente a una fracción molar x_2. Podemos plantear la siguiente regla de tres:

Si en m_1 g de solvente ___hay___ m_2/M_2 moles de soluto
en 1000 g de solvente ___hay___ $x = (m_2/M_2)1000/m_1$ moles

Ese valor es entonces la molalidad que corresponde a la fracción molar x_2. Reemplazándolo en la ecuación anterior resulta

$$x_2 = \text{molalidad}\ M_1/1000$$

Por lo tanto, la proporcionalidad entre ΔT y x_2 se puede expresar como

$$\Delta T \approx \text{“}m_2\text{”}\ M_1/1000$$

Hemos expresado la molalidad como “m_2”. Las comillas se colocaron para diferenciarla de la masa de soluto. La expresión final para el ascenso ebulloscópico, útil para aplicaciones prácticas, es la siguiente:

$$\Delta T \text{ (ebulloscópico)} = K_{eb}\ \text{“}m_2\text{”} \qquad 8.10$$

siendo K_{eb} la constante de proporcionalidad. El valor numérico de esa constante ebulloscópica puede ser calculado en base a consideraciones teóricas que quedan fuera del alcance de este texto, pero recalcaremos que la expresión que se obtiene contiene solamente propiedades del solvente (su masa molar y su temperatura de ebullición). En la tabla 8.II se presentan valores numéricos de la constante ebulloscópica para diferentes solventes. En consecuencia, la ecuación 8.10 nos indica que el ascenso ebulloscópico depende exclusivamente de la molalidad del soluto, pero no de la naturaleza del mismo (porque en ninguna parte de la ecuación aparecen propiedades del soluto).

Para estudiar a continuación el *descenso crioscópico*, volvamos a la figura 8.17. En ella se observa que, debido al cambio en la presión de vapor producido por el agregado del soluto, hay un descenso en la temperatura de congelación (temperatura de fusión) de T_c a T'_c. Se puede demostrar en forma análoga a lo ya realizado para el ascenso ebulloscópico que ΔT crioscópico es proporcional a p, y aplicando la ley de Raoult se obtiene una ecuación totalmente similar a la ec. 8.10:

$$\Delta T \text{ (crioscópico)} = T_c - T'_c = K_c\ \text{“}m_2\text{”} \qquad 8.11$$

donde ahora K_c es la constante crioscópica, que es diferente en su valor a la constante ebulloscópica, pero que también depende exclusivamente de propiedades del solvente: su masa molar y su temperatura de fusión (igual a la de congelación). Las ecuaciones 8.10 y 8.11 nos indican claramente el significado físico de las constantes ebulloscópica y crioscópica: sus valores corresponden al ascenso ebulloscópico y al descenso crioscópico que se produciría si la solución fuera 1 molal.

Con estos conocimientos podemos entender ahora algunas de las aplica-

ciones prácticas de las propiedades coligativas, mencionadas al comienzo de esta sección. El anticongelante agregado al radiador de los autos en épocas frías disminuye el punto de congelación del agua, impidiendo de ese modo la formación del hielo a 0 °C. El anticongelante deberá cumplir con varias condiciones: ser totalmente soluble en agua, barato, no corrosivo y poco volátil. La sustancia que cumple aproximadamente todas estas condiciones (no es muy barato) es el etilén-glicol ($C_2H_6O_2$). En el caso del anticongelante para calles y veredas se utiliza normalmente sal común, que puede producir un descenso máximo del punto de congelación de –21 °C, es decir que para temperaturas inferiores a esas, este método no es eficaz. Además, el tirar sal para evitar la formación del hielo tiene efectos negativos sobre la ecología, pues aumenta excesivamente la concentración en los suelos cercanos a donde la sal fue tirada. Otra consecuencia negativa es el problema de la corrosión de las carrocerías de los autos, pues la presencia de iones cloruro la acelera enormemente. El hecho de que muchas cosas que hace el hombre tienen efectos positivos y también negativos es muy habitual en la vida real: en todos esos casos habrá que hacer un balance y determinar qué efecto predomina.

En la misma tabla 8.II se presentan también los valores numéricos de la constante crioscópica de diferentes solventes.

Tabla 8.II.

Constantes crioscópica y ebulloscópica de varios solventes y sus temperaturas normales de ebullición y fusión.

SOLVENTE	T_{eb} (°C)	K_{eb}(°Cm^{-1})	T_f(°C)	K_c(°Cm^{-1})
Agua	100	0,512	0,00	1,86
Acido acético	118	3,07	17,0	3,90
Benceno	80,2	2,53	5,40	5,12
Cloroformo	61,2	3,63		
Alcanfor	208	5,95	178	40,0
Etanol	78,4	1,20	–117	1,99

* m^{-1} significa molalidad^{-1}. También se puede expresar como kg mol^{-1}.

Veamos ahora algunos problemas relacionados con lo que se acaba de ver.

Ejemplo 4.

Calcular el punto de ebullición de una solución obtenida al disolver 3,90 g

de urea [$CO(NH_2)_2$] en 75 g de etanol.

Podemos aplicar directamente la ecuación 8.10, pero para estar en condiciones de evaluar ΔT_{eb} debemos calcular primero la molalidad de la urea.

$$\text{molalidad (urea)} = (\text{masa soluto}/M_{soluto})/0{,}075 = 0{,}87$$

Usando el valor de K_{eb} de la tabla 8.II obtenemos ΔT_{eb}.

$$\Delta T_{eb} = 1{,}20\ ^\circ\text{C m}^{-1}\ 0{,}87\ \text{m} = 1{,}04\ ^\circ\text{C}$$

$$T'_{eb} = T_{eb} + \Delta T_{eb} = (78{,}4 + 1{,}04)\ ^\circ\text{C} = 79{,}44\ ^\circ\text{C}$$

Como ya se esbozó más arriba, una de las aplicaciones más importantes de la medición de propiedades coligativas es la determinación de masas molares de sustancias no iónicas. Veremos a continuación algunos problemas a través de los cuales se ejemplifica este uso.

Ejemplo 5.

Se disuelven 2,25 g de naftaleno en 200 g de benceno. Sabiendo que la solución congela a 4,95 °C, determinar la masa molar del naftaleno.

$$\Delta T\ (\text{crioscópico}) = T_c - T'_c = K_c\ \text{“}m_2\text{”}$$

De aquí obtenemos la molalidad del naftaleno.

$$\text{molalidad} = (T_c - T'_c)/K_c = (5{,}40 - 4{,}95)/5{,}12 = 0{,}088$$

Podemos calcular ahora la masa de soluto disuelta en 1000 g de solvente.

En 200 g de benceno ———— 2,25 g de naftaleno
en 1000 g de benceno ———— x = 11,25 g de naftaleno

Dado que la molalidad es el número de moles de soluto por 1000 g de solvente, podemos escribir para el presente caso:

$$0{,}088\ \text{moles} = 11{,}25\ \text{g}/M_{soluto}$$

de donde resulta que

$$M_{soluto} = 11{,}25\ \text{g}/0{,}088\ \text{moles} = 127{,}8\ \text{g mol}^{-1}.$$

La fórmula molecular del naftaleno es $C_{10}H_8$, por lo tanto su masa molar es 128 g mol^{-1}, valor bastante coincidente con el obtenido a partir de datos experimentales crioscópicos.

Ejemplo 6.

¿Cuánto etilén-glicol, $C_2H_6O_2$, debe ser agregado a 1000 g de agua para que la solución no congele por encima de –15 °C?

$$(M_r\ C_2H_6O_2 = 62{,}1)$$

$$\text{molalidad} = \Delta T\ (\text{crioscópico})/K_c = 15^\circ\text{C}/(1{,}86^\circ\text{C mol}^{-1}) = 8{,}06\ \text{mol kg}^{-1}$$

Para 1000 g de agua se necesitarán 8,06.62,1 = 500 g de etilén-glicol.

La determinación de propiedades coligativas ha sido utilizada frecuentemente para verificar fórmulas moleculares de diversas sustancias, ya que, como se vio en el capítulo 2, el análisis elemental permite obtener solamente la fórmula mínima, y es necesario hacer una determinación independiente de la masa molar para determinar la fórmula molecular. Veamos un ejemplo aclaratorio.

Ejemplo 7.

Determinar la fórmula molecular del ácido benzoico, sabiendo que su composición porcentual es

C: 68,9%; O: 26,2%; H: 4,96%

y que cuando se disuelve 1 g del mismo en 20 g de agua, la temperatura de congelación es –0,78 °C.

Con los datos de la composición podemos averiguar la fórmula mínima. El procedimiento detallado ya fue visto en el capítulo 2.

C: 68,9/12 = 5,74; O: 26,2/16 = 1,64; H: 4,96/1 = 4,96

Dividiendo estos números por el más pequeño obtenemos la siguiente

proporción de número de moles de cada elemento:

$$C_{3,5}O_1H_3$$

Multiplicamos estos índices por dos para tener la relación mínima de números enteros, con lo cual obtenemos la fórmula mínima.

$$C_7O_2H_6$$

La masa molecular relativa que corresponde a esta fórmula es 122. Veamos ahora con los datos del descenso crioscópico cuál es la verdadera masa molecular relativa, con lo cual podremos decidir cuál es la fórmula molecular del compuesto.

$$0{,}78\ ^\circ C = 1{,}86\ ^\circ C\ mol^{-1}\ kg \times molalidad$$

$$molalidad = 0{,}42\ mol\ kg^{-1}$$

La masa de ácido benzoico disuelta en 1000 g de agua es 1000/20 = 50 g. Dado que

$$masa\ de\ soluto\ en\ 1000\ g\ de\ solvente / M_{soluto} = molalidad$$

resulta

$$M_{soluto} = 50/0{,}42 = 119\ g\ mol^{-1}$$

Este valor es razonablemente parecido a 122, de modo que podemos afirmar que la fórmula mínima coincide con la molecular, $C_7O_2H_6$.

8.11 *Presión osmótica*

Hacia mediados del siglo XVIII se observó por primera vez el fenómeno de la ósmosis, que consiste en el pasaje de solvente, pero no de soluto, a través de las paredes celulares de plantas y animales. Estas paredes actúan como membranas llamadas semipermeables, y en muchos casos son películas con poros de tamaño tal que permiten el paso de moléculas del solvente, pero impiden el paso de moléculas grandes de soluto.

Si se coloca una solución acuosa de sacarosa (azúcar de mesa) en un trozo de pergamino o una vejiga animal y ésta se coloca a su vez en agua, el nivel de agua aumentará dentro del sistema que contiene la solución. Esto ocurre pues el agua pasa desde donde está pura hacia la solución, debido a la tendencia

natural a igualar concentraciones, diluyendo en consecuencia a la solución. El proceso de ósmosis se detiene cuando la presión ejercida por la columna de líquido impide el pasaje de más moléculas de agua. Ahora bien, si sobre la columna de agua se aplica una presión, el líquido vuelve al nivel original. Este experimento nos permite definir la *presión osmótica* π como la presión que debe ser aplicada a la solución para evitar el flujo de solvente a través de la membrana semipermeable, desde el solvente hacia la solución.

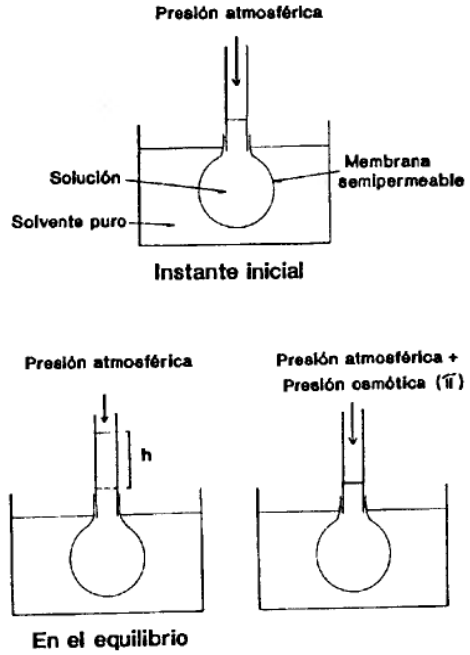


Figura 8.19. Experimento que muestra el fenómeno de la presión osmótica y cómo se la define.

La presión osmótica π, es decir la presión debida a la columna de líquido, puede calcularse aplicando conceptos de hidrostática. Resulta igual al producto de la altura de la columna de solución (h) por la densidad de la solución (δ) y por la aceleración de la gravedad (g).

$$\pi = h\ g\ \delta$$

Pfeffer (1885) determinó que la presión osmótica es directamente proporcional a la concentración del soluto y a la temperatura de la solución, e independiente de la naturaleza del soluto, o sea que se puede escribir

$$\pi = k\ c\ T \text{ (k es la constante de proporcionalidad)} \qquad 8.12$$

Se encontró además que esa constante es igual a R, la constante de los gases. Dado que es posible medir la presión osmótica con una gran sensibilidad ($< 10^{-3}$ atm), esta técnica permite determinar masas molares muy grandes, aun utilizando soluciones muy diluidas. Este hecho es de enorme relevancia en química biológica, dado que un gran número de sustancias de importancia en esa disciplina tienen masas molares muy elevadas y en general es difícil aislar cantidades suficientes como para hacer otro tipo de análisis. Recordemos que el valor de las propiedades coligativas es inversamente proporcional a la masa molar, de manera que es difícil medirlas con precisión cuando las masas molares tienen valores numéricos altos.

Ejemplo 8.

Una solución acuosa conteniendo 1,10 g de pepsina (enzima del tubo digestivo del hombre) en 100 ml de solución tiene una presión osmótica de $7{,}55.10^{-3}$ atm a 20 °C. ¿Cuál es la masa molar de dicha sustancia?

$$\pi = cRT = nRT/V \text{ (n es el número de moles)}$$

$$n = \pi\ V/(RT) =$$

$$= 7{,}55.10^{-3} \text{ atm } 0{,}1 \text{ dm}^3/(0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ 293 K}) =$$

$$= 3{,}14.10^{-5} \text{ moles de pepsina}$$

Si $3{,}14.10^{-5}$ moles ——— 1,10 g
1 mol ——— $x = 3{,}50.10^4$ g/mol

Dada la elevada masa molar de este compuesto, la solución es muy diluida (molaridad = $3{,}14.10^{-4}$) y la presión osmótica es baja. Sin embargo, esa presión corresponde a una diferencia de altura entre solvente y solución de varios cm (con los elementos dados en el apéndice 1 puede calcular la altura exacta de la columna de solución diluida).

Comparemos con el dato que se hubiera obtenido para el descenso crioscópico.

$$\Delta T = 1{,}86 \text{ °C kg mol}^{-1}\ 3{,}14.10^{-4} \text{ mol kg}^{-1} = 0{,}0006 \text{ °C}$$

(Para realizar este cálculo hicimos la aproximación de que en esa solución tan diluida, molaridad y molalidad son iguales)

Esta diferencia de temperatura de congelación tan pequeña es sumamente difícil de medir. Por ello resulta claro ahora por qué, para determinar masas molares muy elevadas, deben hacerse mediciones de presión osmótica.

La ósmosis juega un papel fundamental en el funcionamiento de los seres vivos. La sangre es una suspensión de células (eritrocitos) en el plasma. Si se separan los eritrocitos del plasma y se los suspende en agua destilada, ésta penetra dentro de las células, aumentando en consecuencia su tamaño hasta que su membrana estalla. Aparece entonces una solución límpida de intenso color rojo correspondiente a una proteína, la hemoglobina. Si en cambio se ponen los eritrocitos en contacto con una solución salina concentrada, pierden agua y disminuye su tamaño. Se denomina solución isotónica a aquella que ejerce la misma presión osmótica que el líquido contenido en los eritrocitos. Tanto en transfusiones de sangre como en inyecciones endovenosas debe cuidarse que el plasma o cualquier solución a inyectar tenga igual presión osmótica que la sangre. En general, en todos los procesos en los que hay pasaje de sustancias tales como el agua, los nutrientes y los productos de desecho de los metabolismos a través de membranas celulares, juega un papel muy importante la ósmosis. Se pueden mencionar como ejemplos el mecanismo de funcionamiento de los riñones y la subida de la savia en las plantas.

Otra aplicación del fenómeno de la ósmosis es la llamada *ósmosis inversa*, proceso que actualmente está en pleno desarrollo en el mundo entero. Su importancia reside en que permite obtener agua potable a partir de soluciones que contienen sales disueltas. El proceso se basa en tener agua pura y agua salada en recipientes separados por una membrana semipermeable, y aplicar una presión mayor que la presión osmótica del lado de la solución, invirtiendo de esta forma la ósmosis. El resultado neto es que fluye agua de la solución más concentrada a la más diluida. El proceso está esquematizado en la figura 8.20. Como dato ilustrativo, podemos mencionar que en buques transoceánicos se utiliza la ósmosis inversa para la obtención del agua potable, y que una conocida cervecería purifica el agua que usa para su producción mediante este proceso.

Para entender bien este aspecto de la ósmosis, veremos un ejemplo en el cual calcularemos la presión mínima necesaria para poder obtener agua potable a partir de agua de mar. Dado que los solutos disueltos en aguas naturales son generalmente sales, es decir electrolitos que se disocian en sus iones, deberemos discutir primero un fenómeno que es característico de este tipo de soluciones.

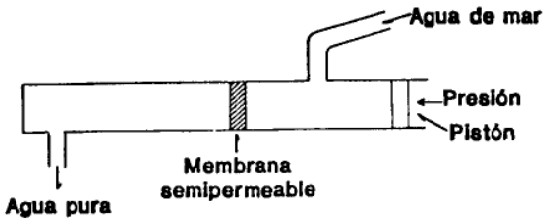


Figura 8.20. Esquema de la ósmosis inversa.

8.12 *Propiedades coligativas de soluciones de electrolitos*

Al medir las propiedades coligativas de soluciones acuosas de solutos iónicos, Van't Hoff (1886) obtuvo valores de ascensos ebulloscópicos y descensos crioscópicos mayores a los esperados de acuerdo a la concentración de las soluciones. Esta diferencia se explica teniendo en cuenta que los electrolitos se disocian al disolverlos en agua, produciendo iones, de manera que el número de partículas en solución es mayor que el que cabría esperar en base a su molalidad. Las ecuaciones ya discutidas, que vinculan las propiedades coligativas con la molalidad de la solución, siguen siendo válidas para soluciones de electrolitos, si se introduce un factor de corrección *i*, denominado factor de Van't Hoff, definido como

$$i = \frac{\text{valor de la propiedad coligativa medida}}{\text{valor de la propiedad coligativa esperada}}$$

Las expresiones de las propiedades coligativas para soluciones de electrolitos quedan de la siguiente forma:

$$\Delta T_{eb} = i\, K_{eb}\, \text{“}m_2\text{”};\ \Delta T_c = i\, K_c\, \text{“}m_2\text{”};\ \pi = i\, c\, RT$$

Para solutos como NaCl, $MgSO_4$, Na_2SO_4, Na_3PO_4, y considerando el número de iones que se obtienen al disociarse cada unidad, deberían esperarse valores de i = 2, 2, 3 y 4 respectivamente. Sin embargo, el factor de Van't Hoff generalmente no llega a esos valores teóricos, sino que se obtienen valores menores. Para explicar este hecho se supone que los iones en los que se disocia el electrolito no están totalmente separados, dado que existen fuerzas de atracción electrostáticas entre ellos. De acuerdo a esta suposición, cuanto más diluida está la solución, más se debería acercar *i* al valor esperado, dado

que en esas condiciones los iones están cada vez más alejados entre sí. En la tabla 8.III se observa la variación del factor de Van't Hoff con la molalidad de soluciones acuosas de NaCl, $ZnCl_2$ y $MgSO_4$.

Tabla 8.III.

Factor *i* de Van't Hoff en función de la concentración para varias sales.

m	i (NaCl)	i ($ZnCl_2$)	i ($MgSO_4$)
0,001	1,97	—	1,82
0,01	1,94	2,77	1,53
0,1	1,87	2,66	1,21
1	1,81	2,80	1,09

Se ve que en casi todos los casos, *i* disminuye al aumentar la concentración. Es como si hubiera menos partículas en la solución, confirmando lo dicho más arriba respecto de la interacción electrostática. En el caso del $ZnCl_2$ se observa un aumento de *i* para la solución 1 m respecto de la 0,1 m; a concentraciones tan elevadas, la solución se aleja marcadamente de la idealidad, y aparecen otros factores, aparte de la atracción electrostática entre los iones de signo opuesto.

Después de esta discusión debería quedar claro también que la medición de propiedades coligativas no sirve para determinar masas molares de electrolitos, debido a que no todas las partículas disueltas son iguales, sino que hay dos tipos, que evidentemente tienen masas diferentes.

Para finalizar este tema mencionaremos que también se observan casos en los que el factor de Van't Hoff es menor que 1. ¿Qué significa esto? La explicación es que dos o más moléculas disueltas pueden asociarse, formando una partícula más grande que la original, pero al mismo tiempo disminuye el número total de partículas, y en consecuencia el valor de las propiedades coligativas será menor que el esperado. Un ejemplo de este comportamiento lo ofrece el ácido benzoico disuelto en benceno, solvente en el que se asocia formando dímeros (unión de dos moléculas). Vuelva a ver el ejemplo 7, en el que se estudió el ácido benzoico disuelto en agua, solvente en el que no hay asociación.

Ahora estamos en condiciones de calcular la presión que es necesario aplicar para poder purificar agua de mar.

Ejemplo 9.

Calcular la presión mínima necesaria para obtener agua potable a partir de agua de mar a temperatura ambiente, sabiendo que su composición es la siguiente:

Cl^-: 0,55 M; SO_4^{2-}: 0,03 M; Na^+: 0,46 M; K^+: 0,01 M;
Ca^{2+}: 0,01 M; Mg^{2+}:0,06 M

Veamos primero si los resultados del análisis de iones son lógicos. Para eso comprobemos que la suma de los moles de todas las cargas negativas es igual a la suma de los moles de todas las cargas positivas.

$$[Cl^-] + 2\,[SO_4^{2-}] = [Na^+] + 2\,[Mg^{2+}] + 2\,[Ca^{2+}] + [K^+]$$

$$0{,}55 + 2.0{,}03 = 0{,}46 + 2.0{,}06 + 2.0{,}01 + 0{,}01$$

$$0{,}61 = 0{,}61$$

Esto ilustra un principio general, el de la electroneutralidad. Calculemos ahora la concentración total de iones, para usarla en la ecuación que da la presión osmótica. Obtenemos c = 1,12 M.

Dado que estamos calculando concentración de partículas (iones), independientemente de su carga, no necesitamos multiplicar la concentración de los iones por su carga.

$$\pi = 1{,}12\ \text{mol dm}^{-3}\ 0{,}082\ \text{dm}^3\ \text{atm K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}\ 298\ \text{K} = 27{,}4\ \text{atm}$$

Esta es la presión osmótica que se produciría al poner en contacto agua de mar con agua pura, separados por una membrana semipermeable. Esa es también la presión mínima que hay que aplicar del lado del agua de mar para lograr que el flujo de agua sea inverso al espontáneo, es decir desde la solución al solvente. Decimos presión "mínima", porque el cálculo que hemos realizado es bastante aproximado, dado que se ha utilizado la ecuación 8.12, válida a concentraciones bajas, para una solución 1,2 M.

Cabe aclarar que para esta aplicación no es suficiente utilizar una membrana de poro muy chico, pues los iones presentes en el agua de mar tienen tamaño del mismo orden que el de la molécula de agua, por lo tanto pasarían ambos, y la membrana no sería semipermeable, sino permeable. Para lograr que sea semipermeable se utilizan materiales que tengan cargas eléctricas fijas, por ejemplo acetato de celulosa, que tiene cargas negativas, lo cual impide el paso de aniones. Como además se tiene que cumplir en cada recipiente el principio de electroneutralidad, tampoco podrán pasar los cationes.

Guía de estudio

1. ¿Cuáles son las principales características de cada uno de los estados fundamentales de la materia?

2. ¿Cómo se puede definir la presión de vapor de un líquido? ¿De qué depende de su valor?

3. ¿Cuándo se produce la ebullición de un líquido?

4. ¿Qué es el punto de fusión normal de una sustancia?

5. ¿Qué es el punto triple?

6. ¿Cuál es la expresión matemática de la regla de las fases?

7. Para el CO_2 ¿existirán PF°, PE° y PS°?

8. ¿Conoce el hielo seco? ¿Porqué se lo llama así?

9. Enuncie la ley de Henry. ¿En qué condiciones es válida?

10. Enunciar la ley de Raoult, indicando para qué soluciones se cumple.

11. ¿Qué son soluciones ideales?

12. ¿Cómo es la representación gráfica de P vs composición para una solución ideal de dos líquidos y a T constante?

13. Explicar qué son desviaciones positivas a la ley de Raoult y por qué se originan.

14. Explicar qué son desviaciones negativas a la ley de Raoult y por qué aparecen.

15. ¿En qué consiste el proceso de destilación?

16. ¿Qué son mezclas azeotrópicas? ¿Cuál es la diferencia entre azeótropos con temperatura de ebullición máxima y mínima?

17. Enumere y describa las propiedades coligativas.

18. ¿Cuál es la característica de las propiedades coligativas?

19. ¿Qué aplicaciones tienen las propiedades coligativas?

20. ¿Qué relación hay entre el ascenso ebulloscópico y la concentración de la solución? Idem descenso crioscópico.

21. Explique desde el punto de vista fisicoquímico el uso de los anticongelantes en los radiadores de los automóviles en épocas de frío intenso.

22. ¿Qué es la presión osmótica?

23. ¿Qué relación hay entre la presión osmótica y la concentración de la solución?

24. Explique el papel que juega la ósmosis en el funcionamiento de los seres vivos.

25. ¿Por qué es posible determinar masas moleculares relativas de moléculas pesadas (proteínas, enzimas, etc.) a través de mediciones osmóticas, y es muy difícil hacerlo utilizando mediciones crioscópicas o ebulloscópicas?

26. Describa brevemente la ósmosis inversa.

27. ¿Qué fenómeno hay que tener en cuenta cuando se determinan propiedades coligativas de electrolitos?

28. ¿Qué es el factor *i* de Van't Hoff?

29. Explique por qué en la mayoría de los casos el factor *i* no es un número entero.

30. ¿Es posible que el factor *i* dé menor que 1? Explique.

Ejercitación

1. La acetona tiene las siguientes presiones de vapor a las temperaturas indicadas.

t (°C)	–31,1	–9,4	7,7	39,5
P(mm Hg)	10	40	100	400

   a) Grafique P vs T (T = temperatura en Kelvin).
   b) Grafique log P vs T^{-1} y comente los resultados.
   c) Determine gráficamente la presión de vapor a 0°C.
   d) Determine gráficamente la temperatura de ebullición normal.

2. A 27 °C la presión de vapor del tolueno es 32,06 mm Hg y la del benceno es 103,01 mm Hg.
   Determine si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
   a) El tolueno es menos volátil que el benceno.
   b) A 90 mm Hg la temperatura de ebullición del tolueno será mayor que la del benceno.
   c) El punto de ebullición normal del benceno será igual al del tolueno.
   d) Las fuerzas intermoleculares del tolueno son menores que las del benceno.

3. Usando el diagrama de fases del agua, indicar con una línea punteada lo que ocurre cuando se calienta agua desde –20 °C hasta 120 °C, a la presión de 1 atm. Comparar los cambios producidos con los que se originarían si dicho calentamiento se hubiera realizado a 1,01 atm y a 0,99 atm.

4. Un cubo de hielo se encierra en una jaula de alambre fino y se lo coloca en el fondo de un recipiente con agua a 0 °C y térmicamente aislado.
   Al cabo de un tiempo, la jaula sólo tiene agua líquida y flota un trozo de hielo. Explique lo que ocurrió.

5. Una sustancia tiene su punto triple a –15 °C y 0,40 atm, su punto de fusión normal es –10 °C. Determine si la densidad del líquido será mayor, menor o igual que la del sólido.

6. Un recipiente contiene agua líquida y hielo a O °C y 1 atm. Si se aumenta la presión, manteniendo constante la temperatura, determine si:
   a) Se formará más líquido.
   b) Se formará más hielo.
   c) El hielo volatilizará.

7. a) Calcular la constante de Henry para un gas que ejerce una presión parcial de 18 mm Hg, a 25 °C y que se encuentra disuelto en un líquido con una concentración igual a x = 0,20.
   b) ¿Cómo se espera que varíe el valor de dicha constante si la temperatura se eleva a 125 °C?
   c) Explicar el fenómeno que ocurre cuando se destapa una gaseosa, si su temperatura pasa de 4 °C a 25 °C.

   R: a) 90 mm Hg fracción molar^{-1}

8. Se prepara una solución de un hidrocarburo en benceno a 20 °C. La presión de vapor del benceno en dicha solución es 71,0 mm Hg. Calcular la fracción molar del soluto.
   Dato: P_v benceno a 20 °C = 74,7 mm Hg

   R:0,05

9. Se dispone de una solución ideal de dos líquidos A y B a 25 °C, siendo $x_A = 0,7$. Si las presiones de vapor a 25 °C son $P^o_A = 100$ mm Hg y $P^o_B = 50$ mm Hg,
   a) calcular la presión total.
   b) establecer cuál es la especie más abundante en el vapor, y considerando que se cumple la ley de Dalton, calcular su fracción molar.

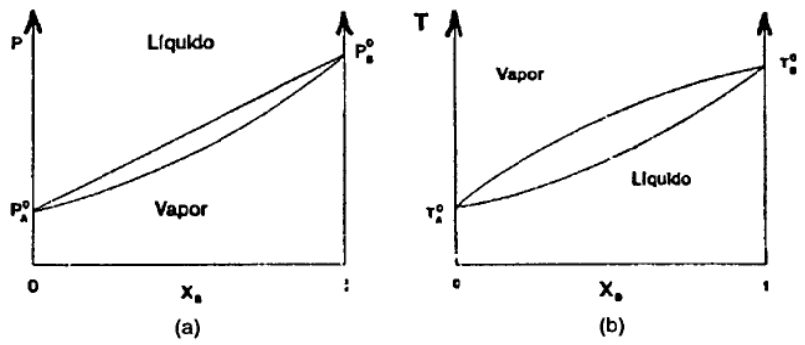
   R: a) 85 mm Hg
   b) $y_A = 0,82$

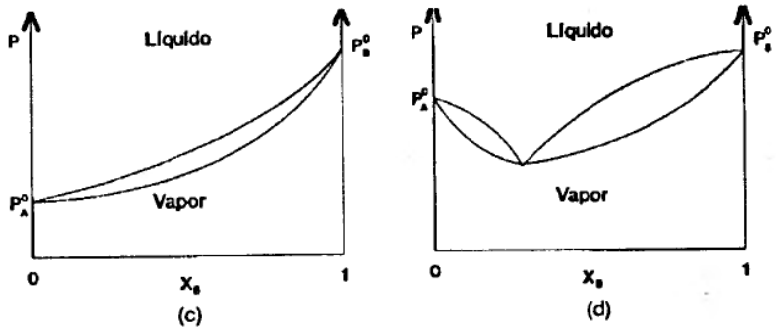
10. Dados los siguientes pares de sustancias, y de acuerdo a los conocimientos adquiridos en el capítulo de uniones químicas, proponer si se comportan en forma ideal al formar soluciones o presentan desviaciones positivas o negativas a la ley de Raoult.
    i) benceno y tolueno
    ii) HBr y H_2O
    iii) H_2CCl_2 y $(CH_3)_2C{=}O$
    iv) CCl_4 y $(CH_3)_2C{=}O$
    v) CCl_4 y CF_4

11. El sistema A-B presenta un diagrama de fases T-x con un azeótropo de temperatura de ebullición máxima. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas?
    a) A y B son estructuralmente muy semejantes.
    b) Es imposible separar A y B por destilación.
    c) Las interacciones de A con B son repulsivas.
    d) Las desviaciones a la ley de Raoult son negativas.

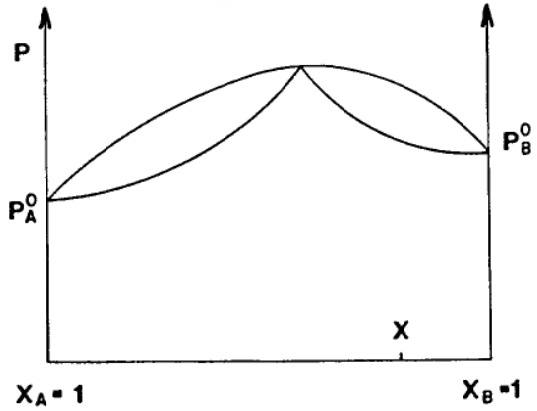
12. Los líquidos A y B son miscibles. Las moléculas de A se atraen mucho más fuertemente con las de B que las de A con A y las de B con B. Discutir la validez para cada proposición.
    a) La solución presenta fuertes desviaciones positivas a la ley de Raoult y da un diagrama líquido-vapor con azeótropo de punto de ebullición máximo.
    b) La solución no se desvía notablemente de la ley de Raoult y por lo tanto no presenta azeótropo.
    c) La solución presenta fuertes desviaciones negativas a la ley de Raoult y da un diagrama líquido-vapor con azeótropo de punto de ebullición máximo.
    d) La solución se desvía de la ley de Henry, entonces sus componentes no pueden separarse totalmente en una destilación simple.

13. Indique cuáles afirmaciones son verdaderas:
    a) La figura a) representa un sistema ideal a T constante, donde el componente A es más volátil que el componente B.
    b) La figura b) representa un sistema ideal a P constante, donde el componente A es menos volátil que el componente B.
    c) La figura c) representa un sistema real, donde las interaccciones entre las moléculas de A y B son más atractivas que las interacciones A-A y B-B.
    d) La figura d) representa un sistema real, donde se forma un azeótropo de temperatura de ebullición máxima.





14. El siguiente es un diagrama de fases P vs. composición de dos líquidos. Indique sobre el gráfico qué fases existen en cada región del mismo.



Discuta la validez de las siguientes afirmaciones.

a) El sistema presenta fuertes desviaciones negativas a la ley de Raoult.
b) Las interacciones entre moléculas de A y B son más fuertes que las que hay entre A-A y B-B.
c) El líquido A es más volátil que el B.
d) Si se destila en forma fraccionada una mezcla de composición inicial x, solo se podrá separar puro el componente B.

15. Se prepara una solución disolviendo 6,00 g de una sustancia desconocida en 400 g de benceno. La solución congela a 4,98 °C. Calcular la masa molar de la sustancia. Buscar los datos necesarios en la tabla 8.II del texto.

R.: 182,9 g mol^{-1}

16. ¿Qué masa de urea debe agregarse a 10 kg de agua de manera que el punto de ebullición de la solución sea 100,32 °C? Buscar K_{eb} (H_2O) en la tabla 8.II.
M_r (urea) = 60

R.: 375 g

17. Se prepara una solución con 1600 g agua, 10 g de glucosa y 10 g de urea.
a) Calcular la temperatura de fusión de la solución.
b) ¿Cuántos gramos de agua deben evaporarse para que el punto de fusión de la solución sea –0,82 °C?
Buscar K_c (H_2O) en la tabla 8.II. M_r (glucosa) = 180;
M_r (urea) = 60

R.: a) –0,258 °C
R.: b) 1096 g

18. El volumen del radiador de un automóvil es de 5,50 L. Se le agrega etilenglicol ($C_2H_2(OH)_2$), de manera que la temperatura de ebullición sea 101 °C.
a) Calcular la molalidad de la solución.
b) Calcular qué masa de etilenglicol se ha agregado al radiador.
c) Calcular a qué temperatura congela la solución del radiador.
Buscar los datos necesarios en la tabla 8.II.

R.: a) 1,953 m
b) 644 g
c)–3,63 °C

19. Calcular el punto de fusión del plasma sanguíneo, sabiendo que la presión osmótica es 7,65 atm a 37 °C.

R.: –0,559 °C

20. La presión de vapor del agua pura a 20 °C es 17,535 mm Hg. Se disuelven 300 g de glucosa en 1000 cm^3 de agua y la presión de vapor de la solución formada es 17,021 mm Hg.
a) Calcule la masa molecular relativa de la glucosa.
b) Calcule el punto de fusión, el punto de ebullición y la presión osmótica de la solución.
Se puede considerar que la densidad del agua es igual a la densidad de la solución (1,00 g cm^{-3}). Busque los datos necesarios en la tabla 8.II.

R.: a) 179
b) $T_f = -3,12$ °C
$T_{eb} = 100,86$ °C
$\pi = 40,3$ atm

21. Se prepara una solución a 20 °C con 1000 g de agua y 125 g de soluto no

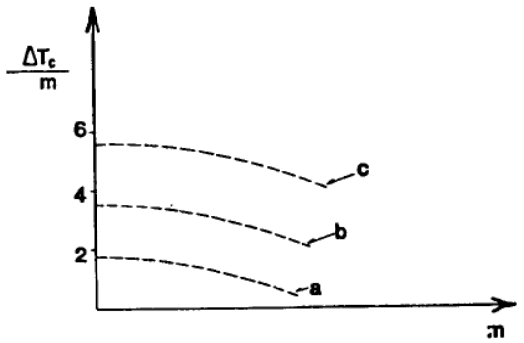
volátil. La densidad de la solución es 1,080 g cm^{-3}, y el punto de ebullición es 100,26 °C.
Calcular:
a) La masa molar del soluto.
b) La presión de vapor de la solución.
c) El punto de congelación de la solución.
d) La presión osmótica de la solución.
La presión de vapor del agua pura a 20 °C es 17,535 mm Hg.
Busque los demás datos en la tabla 8.II.

R.: a) 246 g mol^{-1}
b) 17,376 mm Hg
c) –0,95 °C
d) 11,72 atm

22. Suponiendo que el agua de mar es una disolución acuosa 0,20 M en NaCl (totalmente disociado), calcular la presión mínima que debe ejercerse a 27 °C para efectuar una ósmosis inversa.

R.: 9,84 atm

23. El siguiente gráfico corresponde a estudios crioscópicos de soluciones acuosas de K_2SO_4, $MgSO_4$ y urea (no electrolito).
ΔT_c = descenso crioscópico
m = molalidad
Sabiendo que K_c (H_2O) = 1,86 °C $molalidad^{-1}$, indique cuál curva corresponde a cada uno de los solutos. Además, explique por qué las curvas tienen pendiente negativa.



24. Indique cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas y por qué:
a) La presión osmótica de una solución 0,01 M de NaCl es equivalente a la de una solución 0,02 M de Na_2SO_4.
b) Un soluto sólido disuelto en un líquido puede producir un descenso o un ascenso de la presión de vapor, mientras que un soluto volátil siempre produce una disminución de la presión de vapor del solvente.
c) La solubilidad de una sal en agua puede calcularse a partir de la constante de Henry.

25. La hemoglobina de los glóbulos rojos de la sangre humana es un compuesto formado entre una proteína y el ion Fe^{3+}.
Si se la analiza, se observa que contiene 0,328% de hierro.
a) Calcule la masa molecular relativa mínima de la hemoglobina. A_r (Fe) = 55,85
b) Una solución acuosa de 80,0 g de hemoglobina en 1000 mL de solución tiene una presión osmótica de 0,0260 atm a 4 °C. ¿Cuál es la masa molecular relativa de la hemoglobina?
c) ¿Cuántos átomos de hierro contiene una molécula de hemoglobina?

R.: a) 17000
b) 70000
c) 4

CAPITULO 9

ECUACIONES QUIMICAS Y SU SIGNIFICADO

En toda reacción química podemos diferenciar las sustancias que se modifican, llamadas *reactivos*, de las que se originan, llamadas *productos*.

Una ecuación química es la representación gráfica, simbólica y convencional de una reacción química. Ella consta de dos miembros separados por una flecha que indica el sentido de la reacción. Tanto los reactivos como los productos se representan mediante sus fórmulas respectivas.

$$A + B \longrightarrow C + D$$

reactivos productos

Veamos algunos ejemplos:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl$$

hidrógeno cloro cloruro de hidrógeno

$$N_2 + O_2 \longrightarrow NO$$

nitrógeno oxígeno óxido de nitrógeno (II)

¿Son correctas y completas estas ecuaciones?

Para contestar este cuestionamiento consideremos la primera ecuación química. Tal como está escrita, ¿está de acuerdo con la ley de la conservación de la masa? El número de átomos a la izquierda (reactivos) no es igual al de la derecha (productos) para cada elemento, y ya que durante una reacción química los átomos no pueden ser creados ni destruidos, la ecuación debe escribirse:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$$

Por lo tanto un mol de moléculas de hidrógeno se combina con un mol de moléculas de cloro para formar dos moles de moléculas de cloruro de hidrógeno.

Se satisface una propiedad fundamental de las ecuaciones matemáticas: la igualdad. ¿A qué se refiere esta igualdad en las ecuaciones químicas?

Lo que se ha efectuado, en el ejemplo de formación del cloruro de hidrógeno, es un balanceo o ajuste de la ecuación que representa esa reacción química. El número 2 que está delante de la fórmula HCl se denomina coeficiente estequiométrico (en analogía con conceptos del álgebra). Razonando de manera análoga, la segunda ecuación mencionada debería escribirse:

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO$$

9.1 *Reacciones químicas*

El estudio de las reacciones químicas nos permite clasificarlas en distintos grupos:

a) Reacciones de sustitución o desplazamiento

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2S \longrightarrow CuS + 2\,H_3O^+ + 2\,H_2O$$

b) Reacciones de adición

$$MgO + SO_3 \longrightarrow MgSO_4$$

c) Reacciones de descomposición

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

d) Reacciones de polimerización

$$n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow -(CH_2 - CH_2)_n-$$

e) Reacciones de óxido-reducción

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$$

9.2 *Ajuste de ecuaciones*

El método algebraico

El análisis realizado en los puntos anteriores permite observar que ciertas ecuaciones son fáciles de balancear a simple vista; sin embargo hay otras no tan evidentes, en las que se hace más complicado determinar los coeficientes. Por lo tanto, es importante disponer de métodos generales que permitan ajustar ecuaciones más complejas.

En primer lugar analizaremos el método algebraico, que facilita el ajuste de ecuaciones para cualquier reacción de los tipos a), b), c), d), y e).

Ejemplo 1:

$$Fe + HCl \longrightarrow FeCl_3 + H_2$$

Se procede en varias etapas:

1) A cada sustancia se le asigna una letra, que corresponde al coeficiente desconocido.

$$a\,Fe + b\,HCl \longrightarrow c\,FeCl_3 + d\,H_2$$

2) Se iguala el número de átomos de cada elemento presente en cada miembro de la ecuación. Para el hierro se tienen *a* átomos en el primer miembro y *c* átomos en el segundo, por lo tanto:

$a = c$
para el hidrógeno $b = 2d$
y para el cloro $b = 3c$

3) Como se tienen tres ecuaciones con cuatro incógnitas, se establece que uno de los coeficientes adopte un valor arbitrario (¿por qué?). Por ejemplo $a = 1$. Reemplazando:

i) $c = 1$
ii) $b = 3c = 3.1 = 3$
iii) $b = 2d$

pero de iii) resulta que $d = b/2 = 3/2$

4) Se reemplazan en la ecuación química los valores obtenidos para a,b,c, y d.

$$Fe + 3\,HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3/2\,H_2$$

o:

$$2\,Fe + 6\,HCl \longrightarrow 2\,FeCl_3 + 3\,H_2$$

Ejemplo 2:

$$a\,MnO_2 + b\,HCl \longrightarrow c\,MnCl_2 + d\,Cl_2 + e\,H_2O$$

Mn: $a = c$
O: $2a = e$
H: $b = 2e$
Cl: $b = 2c + 2d$

Si asignamos $b = 1$, tendremos:

i) $a = c$
ii) $2a = e$
iii) $1 = 2e$
iv) $1 = 2c + 2d$

Por lo tanto:

(de iii)) $e = 1/2$; (de ii)) $a = 1/4$; (de i)) $c = 1/4$; (de iv)) $d = \dfrac{1 - 2c}{2} = 1/4$

Con el fin de obtener coeficientes enteros, multiplicamos a cada uno de ellos por cuatro, quedando entonces:

$$a = 1\ ;\ b = 4\ ;\ c = 1\ ;\ d = 1\ ;\ e = 2$$

Luego, la ecuación ajustada es:

$$MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$$

Sólo resta ahora verificar la corrección en el balance de los átomos.

En algunas reacciones químicas suele ser necesario aclarar el estado físico de las sustancias intervinientes, utilizándose los siguientes símbolos: (s) = sólido (l) = líquido (g) = gas (aq) = sustancia en solución acuosa.

Por razones prácticas, se acostumbra evitar el uso de coeficientes fraccionarios en las ecuaciones químicas.

Puede indicarse también, mediante flechas, la formación de un precipitado o el desprendimiento de un gas.

$$2\,Fe\,(s) + 6\,HCl\,(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3\,(s) + 3\,H_2\,(g)\uparrow$$

$$AgNO_3\,(aq) + HCl\,(aq) \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3\,(aq)$$

$$Zn\,(s) + 2HCl\,(aq) \longrightarrow ZnCl_2\,(aq) + H_2\,(g)\uparrow$$

Hemirreacciones. Ajuste por el método ion-electrón

El método ion-electrón se utiliza para ajustar ecuaciones que involucren reacciones de óxido-reducción.

La ecuación química que describe un proceso de óxido-reducción puede representarse por la combinación de dos hemirreacciones. Una corresponderá al proceso de oxidación y la otra al de reducción.

Para el caso de la reacción

$$2\,K + Br_2 \longrightarrow 2\,KBr$$

se la describirá del siguiente modo:

Oxidación $K \longrightarrow K^+ + e^-$ 9.1

Reducción $2e^- + Br_2 \longrightarrow 2\,Br^-$ 9.2

En 9.1 observamos que el potasio ha perdido un electrón, transformándose en K^+, El bromo (molécula diatómica) ha ganado dos electrones, dando lugar a la formación de dos iones Br^- (reacción 9.2).

Con el fin de obtener la reacción completa, sumamos 9.1 y 9.2 y llegamos a:

$$K + 2\,e^- + Br_2 \longrightarrow K^+ + e^- + 2\,Br^-$$

Simplificando el número de electrones

$$K + e^- + Br_2 \longrightarrow K^+ + 2\,Br^-$$

Se observa que la ecuación está balanceada en cuanto a masas y número total de cargas (a ambos lados una carga negativa neta). Pero como

no podemos admitir que como resultado de la reacción global haya un excedente de electrones (¡de lo contrario podríamos conseguir un vaso lleno de ellos!), debemos corregir la igualación. Si no deben quedar electrones como reactivos ni como productos en la ecuación final, se multiplica la hemirreacción 9.1 por el número 2 de tal manera que:

$$2K \longrightarrow 2K^+ + 2\,e^- \qquad \text{9.1 multiplicada por 2}$$

$$2\,e^- + Br_2 \longrightarrow 2\,Br^-$$

$$2\,e^- + Br_2 + 2\,K \longrightarrow 2\,K^+ + 2\,e^- + 2\,Br^- \qquad \text{sumando m. a. m.}$$

Como hay igual número de electrones a izquierda y derecha se pueden cancelar. Entonces:

$$2K + Br_2 \longrightarrow 2K^+ + 2Br^-$$

El bromo se ha comportado como "oxidante" (se ha reducido) y el potasio como "reductor" (se ha oxidado).

Por lo tanto el proceso redox completo fue obtenido a partir de las correspondientes hemirreacciones.

Ejemplo 3:

Obtener la ecuación redox balanceada en cargas y en masas para el proceso:

$$Sn^{4+} + Ce^{3+} \longrightarrow Sn^{2+} + Ce^{4+}$$

Las hemirreacciones correspondientes son:

Oxidación $Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e^-$ 9.3

Reducción $2\,e^- + Sn^{4+} \longrightarrow Sn^{2+}$ 9.4

Multiplicando 9.3 por 2 y sumando 9.4 se obtiene:

$$2Ce^{3+} + Sn^{4+} \longrightarrow 2Ce^{4+} + Sn^{2+}$$

El proceso de igualación consistió en balancear las cargas en cada hemirreacción. Las masas en este ejemplo quedaron automáticamente balanceadas, tanto en las hemirreacciones como en la ecuación global.

Ejemplo 4:

¿Qué sucede cuando hay que balancear una ecuación correspondiente a una reacción redox (en medio ácido) del siguiente tipo?:

$$Fe^{2+} + H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$$

En este medio, además de las especies directamente involucradas en el proceso redox, utilizaremos para balancear masas las especies H^+ y H_2O como auxiliares (recordar la definición de medio ácido ya vista). Deberán seguirse los siguientes pasos:

1°) Se escriben las correspondientes hemirreacciones, identificando las especies que contengan los elementos que sufren cambios en su número de oxidación.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$$

En 9.5, el hierro ha aumentado su número de oxidación de +2 a +3. En 9.6 el cromo ha disminuido su número de oxidación de +6 a +3.

2°) Se iguala cada hemirreacción por separado.

a) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$

Se verifica el balance de masas (igual número de especies de hierro en ambos miembros).

Luego se igualan las cargas, agregando los electrones necesarios a la derecha.

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

b) $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$

Como no están igualadas las masas, debemos multiplicar por dos el número de iones Cr^{3+} para igualar el número de especies Cr en ambos miembros.

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2\ Cr^{3+}$$

Además, como a la derecha no aparece oxígeno, hay que incorporarlo como moléculas de agua. Su número será igual al número de átomos de oxígeno que aparezcan a la izquierda.

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Ahora queda sin balancear el hidrógeno. Como el medio es ácido, utilizaremos H^+ para equilibrar. Agregaremos tantos iones hidrógeno a la izquierda como átomos de H hay a la derecha (catorce en este caso).

$$14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Una vez concluido el balance de masas, se debe hacer lo propio con las cargas: a la izquierda tenemos 12 cargas positivas, a la derecha 6 cargas

positivas. Esa diferencia se compensa con el agregado de 6 e^- a la izquierda.

$$14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7H_2O \qquad 9.8$$

3°) Una vez balanceadas las hemirreacciones se deben sumar, teniendo en cuenta la necesidad de cancelar los electrones al efectuar la operación. Para ello, en este ejemplo, corresponde multiplicar por 6 la ecuación 9,7

$$6\ Fe^{2+} \longrightarrow 6\ Fe^{3+} + 6\ e^-$$
$$14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$
$$6\ e^- + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6\ Fe^{3+} + 6\ e^- + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Cancelando los electrones quedará:

$$6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

donde están igualadas las masas y las cargas (24 positivas de cada lado) (*Sugerencia:* cuando se resuelva un ejercicio, en esta etapa, es conveniente verificar nuevamente el balance de masas y de cargas).

Ajuste de la ecuación molecular

Si se trata de balancear una ecuación "molecular" en lugar de una iónica, se deben agregar pasos adicionales.

Ejemplo 5:

Si se pide equilibrar la ecuación:

$$SnCl_4 + Ce_2(SO_4)_3 \longrightarrow SnSO_4 + Ce(SO_4)_2 + Ce\ Cl_4$$

1°) Se debe conocer que los compuestos (en este caso sales) se pueden disociar en iones.

$$SnCl_4 \longrightarrow Sn^{4+} + 4\ Cl^-$$
$$Ce_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2\ Ce^{3+} + 3\ SO_4^{2-}$$
$$SnSO_4 \longrightarrow Sn^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$Ce(SO_4)_2 \longrightarrow Ce^{4+} + 2\ SO_4^{2-}$$
$$CeCl_4 \longrightarrow Ce^{4+} + 4\ Cl^-$$

2°) Luego hay que distinguir las especies que sufren cambio en su estado

de oxidación (Sn^{4+}; Ce^{3+}; Sn^{2+}; Ce^{4+}) de las que permanecen inalteradas (Cl^-; SO_4^{2-}). Para las primeras se sigue el mismo mecanismo empleado anteriormente (ver ecuaciones 9.3 y 9.4):

$$2\ Ce^{3+} + Sn^{4+} \longrightarrow 2\ Ce^{4+} + Sn^{2+} \qquad 9.9$$

que es la ecuación iónica neta ajustada. En ella, el Sn^{4+} es el agente oxidante y el Ce^{3+} es el agente reductor.

Para llegar a la ecuación molecular, se debe tener en cuenta que en los reactivos el ion Sn^{2+} está acompañado de iones Cl^-, mientras que el Ce^{3+} está acompañado de iones SO_4^{2-}. Por lo tanto, en el miembro de los reactivos se deben agregar cuatro especies cloruro y tres especies sulfato. Necesariamente, para mantener balanceadas las masas colocaremos a la derecha ese mismo número de iones.

$$4\ Cl^- + 3\ SO_4^{2-} \longrightarrow 4\ Cl^- + 3\ SO_4^{2-} \qquad 9.10$$

Sumando 9.9 y 9.10 obtenemos:

$$2\ Ce^{3+} + Sn^{4+} + 4\ Cl^- + 3\ SO_4^{2-} \longrightarrow 2\ Ce^{4+} + Sn^{2+} + 4\ Cl^- + 3\ SO_4^{2-}$$

Esta ecuación, escrita en la forma molecular balanceada, quedará así:

$$SnCl_4 + Ce_2(SO_4)_3 \longrightarrow SnSO_4 + Ce(SO_4)_2 + CeCl_4$$

¿Cómo se balancean ecuaciones de reacciones redox que ocurren en medio básico?

En este caso las especies auxiliares a agregar para balancear las masas son OH^- y H_2O.

Ejemplo 6:

Igualar por el método ion-electrón la siguiente reacción que se desarrolla en medio básico.

$$MnO_4^- + AsO_2^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + MnO_2$$

1°) Se identifican las correspondientes hemirreacciones:

Reducción $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$ 9.11

Oxidación $AsO_2^- \longrightarrow AsO_4^{3-}$ 9.12

En 9.11, el Mn ha disminuido su número de oxidación de +7 a +4. En 9.12 el As ha aumentado su número de oxidación de +3 a +5.

2°) Se iguala cada hemirreacción por separado.

a) $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$

Al intentar igualar las masas, se observa que a la derecha faltan dos átomos de oxígeno. Para hacer la igualación se agrega el mismo número de moléculas de agua a la izquierda (donde "sobran" los átomos de oxígeno) y se compensa agregando el doble de especies de OH^- a la derecha.

$$2\ H_2O + MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^-$$

Luego se balancean las cargas, agregando los electrones necesarios a la izquierda.

$$2H_2O + MnO_4^- + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^- \qquad 9.13$$

b) $AsO_2^- \longrightarrow AsO_4^{3-}$

Se compensan los átomos de oxígeno en exceso a la derecha, agregando de ese lado dos moléculas de agua y cuatro OH^- a la izquierda:

$$AsO_2^- + 4\ OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2\ H_2O$$

Para balancear las cargas, se agregan 2 e^- a la derecha.

$$AsO_2^- + 4\ OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2\ H_2O + 2\ e^- \qquad 9.14$$

Para poder sumar las hemirreacciones se debe igualar el número de electrones en ambas:

$$2(2\ H_2O + MnO_4^- + 3\ e^- \longrightarrow MnO_2 + 4\ OH^-)$$

$$3(AsO_2^- + 4\ OH^- \longrightarrow AsO_4^{3-} + 2\ H_2O + 2\ e^-)$$

$$4H_2O + 2\ MnO_4^- + 6\ e^- + 3\ AsO_2^- + 12\ OH^- \longrightarrow 2\ MnO_2 + 8\ OH^- + 3\ AsO_4^{3-} + 6\ H_2O + 6\ e^-$$

Cuando aparecen las mismas especies (e^-, OH^-, H_2O) en ambos miembros se pueden simplificar, quedando:

$$2\ MnO_4^- + 3\ AsO_2^- + 4\ OH^- \longrightarrow 2\ MnO_2 + 3\ AsO_4^{3-} + 2\ H_2O$$

Se comprueba que han quedado 9 cargas negativas en ambos miembros y que todos los elementos están balanceados.

Una ecuación "molecular" posible seria:

$$2\ KMnO_4 + 3\ KAsO_2 + 4\ KOH \longrightarrow 2\ MnO_2 + 3\ K_3AsO_4 + 2\ H_2O$$

Guía de estudio

1. ¿Qué representa una ecuación química?
2. ¿En qué se basa para balancear una ecuación química?
3. ¿Qué indican los coeficientes estequiométricos?
4. ¿Qué información suministra una ecuación química balanceada?
5. ¿Qué entiende por oxidación de una especie química?
6. ¿Qué entiende por reducción de una especie química?
7. ¿Cómo determina, en un par de especies químicas,como por ejemplo Fe^{2+} / Fe^{3+} o Cl_2/ 2 Cl^-,cuál ha de actuar como agente oxidante y cuál como reductor?
8. ¿En qué tipo de reacciones químicas no es posible utilizar el método ion electrón para igualar las correspondientes ecuaciones?

Ejercitación

1. Encontrar los coeficientes estequiométricos para balancear la siguiente ecuación:

$$SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

a) utilizando el método algebraico
b) utilizando el método ion-electrón

2. Encontrar los coeficientes estequiométricos para balancear la siguiente ecuación:

$$P_4 + O_3 \longrightarrow P_2O_5$$

utilizando el método algebraico.

3. Para las siguientes reacciones que se producen en medio ácido, encontrar los coeficientes estequiométricos de la ecuación molecular correspondiente, utilizando el método ion-electrón. Identificar la especie química oxidante y la reductora.

a) $KIO_4 + MnCl_2 + H_2O + KCl \longrightarrow KMnO_4 + KIO_3 + HCl$
b) $HBrO_3 + HBr \longrightarrow Br_2 + H_2O$
c) $NaClO_4 + Te \longrightarrow NaClO_3 + TeO_2$
d) $HNO_2 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO + H_2O$
e) $As_2O_3 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + NO$

R: (el orden de los coeficientes está dado tal cual está escrita la ecuación)

a) 5,2,3,2,2,5,6

b) 1,5,3,3
c) 2,1,2,1
d) 2,1,1,2,1
e) 3,4,7,6,4

4. Para las reacciones siguientes que se desarrollan en medio básico, encontrar los coeficientes estequiométricos de la ecuación molecular utilizando el metodo ion-electrón. Identificar la especie química oxidante y la reductora.

a) $Ni + KClO_4 + H_2O + KCl \longrightarrow NiCl_2 + KClO_3 + KOH$
b) $Ti + O_2 + H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4$
c) $KBrO_2 + Cd + H_2O + KCl \longrightarrow KBr + CdCl_2 + KOH$
d) $K_2CrO_4 + H_2 + H_2O + KCl \longrightarrow KOH + CrCl_3$
e) $KClO_3 + CoCl_2 + H_2O + KCl \longrightarrow KOH + CoCl_3$

a) 1,1,1,2,1,1,2
b) 1,1,2,1
c) 1,2,2,4,1,2,4
d) 2,3,2,6,10,2
e) 1,6,3,5,6,6

5. Para las ecuaciones siguientes, encontrar los coeficientes estequiométricos de la ecuación molecular utilizando el método ion-electrón.

a) $KClO_2 + NO \longrightarrow Cl_2 + KNO_3$
b) $KIO_3 + H_2O + As + KCl \longrightarrow I_2 + KAsO_2 + HCl$
c) $NaClO_3 + H_2 \longrightarrow NaClO_2 + H_2O$
d) $NO + Zn + HCl \longrightarrow N_2O + H_2O + ZnCl_2$
e) $HNO_2 + H_2SO_3 \longrightarrow NO + H_2O + H_2SO_4$
f) $KClO_3 + CrCl_3 + KOH \longrightarrow K_2CrO_4 + H_2O + KCl$

R: a) 2,2,1,2
b) 6,2,10,4,3,10,4
c) 1,1,1,1
d) 2,1,2,1,1,1
e) 2,1,2,1,1
f) 1,2,10,2,5,7

9.3 *Significado cuantitativo de las ecuaciones químicas*

Uno de los aspectos más importantes que se presentan, al estudiar en detalle las reacciones químicas, es tratar de efectuar relaciones cuantitativas a través de ellas; como por ejemplo, determinar qué cantidad de reactivo se necesita para obtener una cantidad dada de producto. Estas relaciones cuantitativas se denominan estequiométricas. En ellas hay que aplicar los

conceptos ya estudiados de mol, masa molecular relativa, masa atómica relativa, volumen molar y constante de Avogadro.

Ejemplo 7:

Analizaremos la reacción de descomposición del agua oxigenada, H_2O_2, que da agua y oxígeno como productos.
La reacción completa y balanceada es:

$$2\ H_2O_2\ (l) \longrightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$$

La ecuación química nos indica la relación molar existente entre los reactivos y los productos.

2 mol	2 mol	1 mol
2.34 g	2.18 g	1.32 g
68 g	36 g	32 g
$2.6{,}02.10^{23}$ moléculas	$2.6{,}02.10^{23}$ moléculas	$6{,}02.10^{23}$ moléculas
$1{,}20.10^{24}$ moléculas	$1{,}20.10^{24}$ moléculas	$6{,}02.10^{23}$ moléculas

Si partimos de 10,00 g de agua oxigenada, ¿cuántos moles de agua y de oxígeno podremos obtener?, ¿qué masa de cada uno de ellos?, ¿qué volumen ocupará el oxígeno producido en CNPT?

$2\ H_2O_2\ (l)$	$2\ H_2O(l)$	$+\ O_2(g)$
10,00 g	x mol	x mol
	x g	x g
		x dm^3 (CNPT)

La ecuación nos indica que cuando se descomponen 2 moles de agua oxigenada se obtienen 2 moles de agua y 1 mol de oxígeno.

Partiendo de 10,00 g de agua oxigenada, calcularemos cuántos moles están contenidos en esta masa:

34 g H_2O_2	———	1 mol H_2O_2
10,00 g H_2O_2	———	x = 0,294 mol H_2O_2

Con este dato podemos calcular ahora cuántos moles de H_2O y O_2 se obtienen:

2 mol H_2O_2	———	2 mol H_2O
0,294 mol H_2O_2	———	x = 0,294 mol H_2O
2 mol H_2O_2	———	1 mol O_2
0,294 mol H_2O_2	———	x = 0,147 mol O_2

Para calcular las masas de los productos obtenidas, utilizamos los datos de las Ar, a partir de las cuales obtendremos las masas moleculares relativas, y con ellas podremos relacionar los datos de la ecuación con el dato y la incógnita del problema:

2 mol H_2O_2	———	36 g H_2O
0,294 mol H_2O_2	———	x = 5,29 g H_2O
2 mol H_2O_2	———	-32 g O_2
0,294 mol H_2O_2	———	x = 4,70 g O_2

El volumen de oxígeno que se obtiene lo podemos calcular de la siguiente manera:

2 mol H_2O_2	———	22,4 dm^3 O_2 (CNPT)
0,294 mol H_2O_2	———	x = 3,29 dm^3 O_2 (CNPT)

Para calcular el volumen de oxígeno obtenido, medido, por ejemplo, a 2 atmósferas y 27° C, podemos aplicar la ecuación general del gas ideal:

$$V = \frac{n.R.T}{P} = \frac{0{,}147\ mol\ .\ 0{,}082\ dm^3\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}\ .\ 300\ K}{2\ atm} =$$

$$= 1{,}81\ dm^3$$

También lo podríamos haber hecho tomando el dato del volumen obtenido en CNPT y pasándolo a las nuevas condiciones, haciendo uso de la ecuación de estado del gas ideal:

$$V = \frac{P_1.V_1\ .\ T_2}{P_2.T_1} = \frac{1\ atm\ .\ 3{,}29\ dm^3\ .\ 300\ K}{2\ atm\ .\ 273\ K} = 1{,}81\ dm^3$$

Resumiendo:

$2\ H_2O_2(l)$	$2\ H_2O(l)$	$+\ O_2\ (g)$
10,00 g	0,294 mol	0,147 mol
10,00 g	5,29 g	4,70 g
10,00 g		3,29 dm^3 (CNPT)

¿Se cumple la ley de Lavoisier?

Reactivo limitante

Nuestro ejemplo anterior, la descomposición del H_2O_2, es un caso en el que partimos de un único reactivo (H_2O_2) que da dos productos distintos (H_2O y O_2). La mayoría de las reacciones químicas no son tan simples, en

general, partimos de más de un reactivo, para obtener uno o más productos.

Es frecuente, en la práctica, partir de masas de reactivos, tales que no cumplan exactamente la relación molar estequiométrica.
En este caso, se dice que habrá un "reactivo limitante".

Ejemplo 8:

$$Zn(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow ZnSO_4\,(aq) + H_2(g)$$

¿Qué sucede si se hacen reaccionar 7,00 g de Zn con 40,0 g de H_2SO_4? ¿Ambas sustancias reaccionan totalmente? De no ser así, ¿qué sustancia reacciona totalmente?, ¿cuántos gramos de la otra permanecen sin reaccionar?, ¿qué masa de $ZnSO_4$ se forma?, ¿qué volumen de hidrógeno se obtiene si se lo mide a 900 mm Hg y 15° C?

Para resolver el problema calculemos la masa de H_2SO_4 que se puede combinar con 7,00 g de Zn:

Zn (s)	+ H_2SO_4 (aq)	⟶	$ZnSO_4$(aq)	+ H_2(g)
1 mol	1 mol		1 mol	1 mol
65,4 g	98,0 g		161,4 g	2,00 g

Para determinar cuál es el reactivo limitante y cuál está en exceso, hay que comparar la relación molar dada en el problema con la relación estequiométrica de los reactivos.

$$\text{número de moles de Zn} = \frac{7{,}00\ \text{g}}{65{,}4\ \text{g/mol}} = 0{,}107\ \text{mol}$$

$$\text{número de moles de } H_2SO_4 = \frac{40{,}00\ \text{g}}{98{,}0\ \text{g/mol}} = 0{,}408\ \text{mol}$$

$$\frac{\text{n Zn}}{\text{n } H_2SO_4} = \frac{1}{1} = \text{relación estequiométrica} \quad ; \quad \frac{\text{n Zn}}{\text{n } H_2SO_4} = \frac{0{,}107}{0{,}408} = 0{,}262 = \text{relación real del problema}$$

Obviamente 1 es mayor que 0,262, lo cual indica que el número de moles de Zn está en defecto y por consiguiente es el *reactivo limitante*. El H_2SO_4 está en exceso. *El reactivo limitante es el que está en menor proporción molar respecto a la relación estequiométrica.*

Para saber qué masa de H_2SO_4 está en exceso hay que realizar el siguiente cálculo: si había inicialmente 0,408 moles de H_2SO_4 y reaccionaron 0,107 moles, permanecerán sin reaccionar

$$0{,}408 - 0{,}107 = 0{,}301 \text{ moles}$$

$$1 \text{ mol } H_2SO_4 \text{ ——— } 98{,}0 \text{ g } H_2SO_4$$
$$0{,}301 \text{ mol } H_2SO_4 \text{ ——— } x = 29{,}5 \text{ g } H_2SO_4$$

Entonces quedarán sin reaccionar 29,5 g de H_2SO_4.

Para saber qué masa de sal se forma, hay que hacer el siguiente razonamiento:

$$1 \text{ mol Zn} \text{ ——— } 1 \text{ mol Zn } SO_4$$
$$0{,}107 \text{ mol Zn} \text{ ——— } x = 0{,}107 \text{ mol Zn } SO_4$$

$$1 \text{ mol } ZnSO_4 \text{ ——— } 161{,}4 \text{ g } ZnSO_4$$
$$0{,}107 \text{ mol } ZnSO_4 \text{ ——— } x = 17{,}3 \text{ g } ZnSO_4$$

Los cálculos estequiométricos se realizan siempre sobre la base del reactivo limitante.

Realizar el siguiente ejercicio: calcular qué resultado se hubiera obtenido si se hubiese trabajado con 7,00 g de Zn y 10,5 g de H_2SO_4.

El volumen de hidrógeno (H_2) obtenido se puede calcular de la siguiente manera:
Primero se calcula el número de moles de H_2 producidos:

$$1 \text{ mol Zn} \text{ ——— } 1 \text{ mol } H_2$$
$$0{,}107 \text{ mol Zn} \text{ ——— } x = 0{,}107 \text{ mol } H_2$$

y luego el volumen que ocupan los 0,107 moles de H_2. En las condiciones del problema resulta:

$$V = \frac{n.R.T}{P} = \frac{0{,}107 \text{ mol} \,.\, 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \,.\, 288 \text{ K}}{900 / 760 \text{ atm}}$$

$$= 2{,}13 \text{ dm}^3 \text{ } H_2$$

Cuando se efectúa la experiencia en el laboratorio puede obtenerse una masa menor del producto con respecto a la calculada estequiométricamente.

Se deben tener en cuenta dos factores:

a) pureza de los reactivos.
b) rendimiento de la reacción.

a) *Pureza de los reactivos*

Considerando nuevamente el problema anterior, se sabe por análisis realizados sobre la muestra de Zn que su pureza es del 85%. ¿Cuál será la masa de Zn que efectivamente reacciona de los 7,00 g involucrados en la mezcla?

$$\text{masa de Zn puro} = \frac{7{,}00 \text{ g} \,.\, 85}{100} = 5{,}95 \text{ g}$$

número de moles de Zn puro = $\frac{5{,}95\ g}{65{,}4\ g/mol} = 0{,}091$ mol Zn

La masa de sulfato (VI) de cinc que puede obtenerse será menor:

1 mol Zn ——— 1 mol $ZnSO_4$
0,091 mol Zn ——— x = 0,091 mol $ZnSO_4$

0,091 mol 161,4 g/mol = 14,7 g $Zn SO_4$

y el volumen de hidrógeno será:

1 mol Zn ——— 1 mol H_2
0,091 mol Zn ——— x = 0,091 mol H_2

y los 0,091 moles de hidrógeno obtenidos ocuparán un volumen:

$$V = \frac{n.R.T}{P} = \frac{0{,}091\ mol\ .\ 0{,}082\ dm^3\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}\ .\ 288\ K}{900\ /\ 760\ atm}$$

$= 1{,}81\ dm^3\ H_2$

Ejemplo 9:

Si quisiéramos obtener 5,00 moles de H_2, ¿qué masa de Zn impuro sería necesario utilizar si las impurezas no reaccionasen con el H_2SO_4?

$$Zn(s) + H_2SO_4\ (aq) \longrightarrow ZnSO_4\ (aq) + H_2\ (g)$$

1 mol H_2 ——— 1 mol Zn (puro)
5,00 mol H_2 ——— x = 5,00 mol Zn (puro)

masa de Zn (puro) = 5,00 mol . 65,4 g/mol = 327 g Zn (puro)

Si:

85,0 g Zn (puro) ——— 100 g Zn (impuro)
327 g Zn (puro) ——— x = 385 g Zn (impuro)

b) *Rendimiento de la reacción*

En una reacción química puede suceder que los reactivos no reaccionen totalmente o bien que su interacción produzca otros productos. Estos factores disminuyen el rendimiento de la reacción.

Si se dice que una dada reacción tiene un rendimiento del 70 %, queremos indicar que en condiciones estequiométricas se obtiene el 70 % del producto que se esperaría obtener, independientemente de la pureza de los reactivos.

Veamos un ejemplo de aplicación.

Ejemplo 10:

Se desean obtener 3,00 dm^3 de cloro gaseoso medidos a 2,00 atmósferas y 27°C, a partir de NaCl (pureza: 100%), $NaClO_3$ (pureza: 100%) y H_2SO_4 según la siguiente ecuación:

$$NaCl + NaClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Cl_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

¿Qué masas de NaCl y $NaClO_3$ deben reaccionar si el rendimiento de la reacción es 70 %?

Balanceando la ecuación resulta:

$$5\ NaCl + NaClO_3 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 3\ Cl_2 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O$$

Calculemos primero el número de moles de cloro que se quieren producir:

$$n = \frac{P.V}{R\ .\ T} = \frac{2{,}00\ atm\ .\ 3{,}00\ dm^3}{0{,}082\ \frac{dm^3\ atm}{mol.\ K}\ .\ 300\ K} = 0{,}244\ mol\ Cl_2$$

Se desean obtener 0,244 moles de Cl_2 con un rendimiento del 70%, lo que equivale a decir que con un rendimiento del 100% se hubiesen obtenido

$$\frac{0{,}244\ mol\ .\ 100}{70} = 0{,}349\ mol\ Cl_2$$

Luego

3,00 mol Cl_2 ——— 5,00 mol NaCl
0,349 mol Cl_2 ——— x = 0,58 mol NaCl

3,00 mol Cl_2 ——— 1,00 mol $NaClO_3$
0,349 mol Cl_2 ——— x = 0,116 mol $NaClO_3$

Las masas necesarias de los reactivos son:

número de moles . M = 0,58 mol . 58,5 g/mol = 33,9 g NaCl
= 0,116 mol . 106,5 g/mol = 12,4 g $NaClO_3$

Es decir que, para obtener la cantidad de cloro requerida, se necesitarán 33,9 g de NaCl y 12,4 g de $NaClO_3$.

Ahora estamos en condiciones de resolver ejemplos combinados en los que los reactivos no sean 100 % puros y el rendimiento de la reacción no sea tampoco del 100 %.

Ejemplo 11:

Calcular las masas de NaCl y de $NaClO_3$ que se necesitarían para obtener 3,00 dm^3 de cloro gaseoso, medidos en las condiciones del caso anterior (2 atmósferas y 27°C), partiendo de NaCl (pureza: 80%) y de $NaClO_3$(pureza: 90 %).

En el problema anterior habíamos calculado que para obtener dicha cantidad de cloro se necesitaban:

NaCl: 33,9 g (100 % puro); $NaClO_3$: 12,4 g (100 % puro)

Si se tiene en cuenta la pureza de los reactivos habrá que partir de una cantidad mayor de ellos.

80 g NaCl ——— 100 g NaCl impuro
33,9 g NaCl ——— x = 42,4 g NaCl impuro

90 g $NaClO_3$ ——— 100 g $NaClO_3$ impuro
12,4 g $NaClO_3$ ——— x = 13,8 g $NaClO_3$ impuro

Es decir que en este caso se necesitarán 42,4 g de NaCl (80 % de pureza), y 13,8 g de $NaClO_3$ (90% de pureza).

Ejemplo 12:

Si al hacer reaccionar HCl con 6,54 g de Zn puro se obtienen 0,080 moles de H_2, ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

$$2\ HCl + Zn \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

65,4 g Zn ——— 1 mol H_2
6,54 g Zn ——— x = 0,100 mol H_2

0,100 mol H_2 ——— 100 %
0,080 mol H_2 ——— x = 80 %

El rendimiento de la reacción es del 80 %.

Ejemplo 13:

Se hace reaccionar 3,0 moles de Zn con HCl en exceso, obteniéndose 65 dm^3 de H_2 medidos en CNPT. Calcular el rendimiento de la reacción sin usar las masas atómicas relativas como datos.

$$2\ HCl + Zn \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

1 mol — 1 mol, 22,4 dm^3 (CNPT)

1 mol Zn ——— 22,4 dm^3 H_2 (CNPT)
3,0 mol Zn ——— x = 67,2 dm^3 H_2 (CNPT)

67,2 dm^3 H_2 ——— 100 %
65 dm^3 H_2 ——— x = 97 %

El rendimiento de la reacción es del 97%.

Ejemplo 14:

Se hace reaccionar 50 g de $CaCO_3$ (pureza: 70 %) con 100 cm^3 de una solución acuosa de HCl 5,0 M. Se desea saber qué volumen de CO_2 gaseoso se obtiene, medido a 7°C y 700 mm Hg, sabiendo que el rendimiento de la reacción es del 85 %, y que los otros productos de la reacción son $CaCl_2$ y H_2O.

a) Ecuación balanceada

$$2\ HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

2 mol — 1 mol (100g) — 1 mol

b) Masa de $CaCO_3$ puro presente incialmente

$$\text{Masa de } CaCO_3 = 50\ g \cdot \frac{70}{100} = 35\ g\ CaCO_3$$

c) Número de moles correspondiente a esta masa

$$\text{número de moles de } CaCO_3 = \frac{m}{M} = \frac{35\ g}{100\ g/mol} = 0{,}35\ mol\ CaCO_3$$

d) Número de moles de HCl

1000 cm^3 solución aq HCl ——— 5,0 mol HCl
100 cm^3 solución aq HCl ——— x = 0,50 mol HCl

e) Cálculo para determinar el reactivo limitante

$$\text{relación molar estequiométrica : } \frac{n\ HCl}{n\ CaCO_3} = \frac{2}{1}$$

relación molar experimental : $\frac{n\ HCl}{n\ CaCO_3} = \frac{0,50}{0,35} = \frac{1,43}{1}$

El reactivo limitante es el HCl.

f) Número de moles de CO_2 que se obtendrían si el rendimiento fuera del 100%.

2 mol HCl ——— 1 mol CO_2
0,50 mol HCl ——— x = 0,25 mol CO_2

g) Número de moles de CO_2 que realmente se obtienen

100 mol ——— 85 mol
0,25 mol ——— x = 0,21 mol

o también $n = 0,25\ mol\ .\ \frac{85}{100} = 0,21\ mol$

h) Volumen de CO_2 obtenido en las condiciones del problema

$$V = \frac{n.R.T}{P} = \frac{0,21\ mol\ .\ 0,082\ dm^3\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}\ .\ 280\ K}{700/760\ atm} =$$

$= 5,23\ dm^3\ CO_2$

Ejemplo 15:

Se hacen reaccionar 300 cm^3 de solución acuosa de H_2SO_4 1,00 M con 10,0 g de Zn. ¿Cuántos gramos de hidrógeno se liberan? Considerar que el rendimiento de la reacción es del 100 %.

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

Primero debemos corroborar si los reactivos están en proporción estequiométrica. De no ser así, debemos averiguar cuál es el reactivo limitante y con él efectuar el cálculo.

65,4 g Zn ——— 1 mol Zn
10 g Zn ——— x = 0,15 mol Zn

1000 cm^3 solución ——— 1 mol H_2SO_4
300 cm^3 solución ——— x = 0,30 mol H_2SO_4

La relación molar estequiométrica es de: 1 mol H_2SO_4/ 1 mol Zn

La relación molar que tenemos es de: 0,3 mol H_2SO_4/ 0,15 mol Zn
es decir: 2 mol H_2SO_4/ 1 mol Zn

Es evidente que el H_2SO_4 está en exceso. El reactivo limitante es el Zn.

1 mol Zn ——— 2 g H_2
0,15 mol Zn ——— x = 0,30 g H_2

Se liberan 0,30 g de H_2.

Guía de estudio

1. ¿Qué se entiende por relación estequiométrica?
2. ¿Puede efectuarse algún cálculo estequiométrico si la ecuación en estudio no está balanceada?
3. ¿Qué se entiende por reactivo limitante?
4. ¿Qué se entiende por reactivo en exceso?
5. ¿Cómo se calcula el rendimiento de una reacción?
6. ¿Qué se entiende por pureza de reactivos?

Ejercitación

1. Ajustar por el método algebraico las siguientes ecuaciones:

a) $C_4H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
b) $Fe_2O_3 + CO \longrightarrow Fe + CO_2$
c) $Mg_3N_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + Mg(OH)_2$
d) $H_3PO_4 + Zn(OH)_2 \longrightarrow H_2O + Zn_3(PO_4)_2$

Indicar cuál o cuáles corresponden a reacciones redox. Justificar.

2.a) ¿Cuántos gramos de hierro deben quemarse en una atmósfera de oxígeno para formar 4,85 g de Fe_3O_4?
b) ¿Cuántos moles de oxígeno se consumen?

R: a) 3,51 g
b) 0,0419 mol.

3. Un tanque contiene 70,0 kg de amoníaco para utilizarlo como fertilizante; si para su obtención se partió de la siguiente reacción:

$$AlN + H_2O \longrightarrow NH_3 + Al(OH)_3$$

Calcular: a) ¿Qué masa de AlN se necesita?; b) ¿cuántos moles de $Al(OH)_3$ se formaron?

R: a) 168,4 kg
b) $4{,}11 \cdot 10^3$ mol

4. El PCl_3 puede prepararse haciendo reaccionar P_4 con Cl_2 gaseoso de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P_4(s) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_3(g)$$

a) ¿Cuántos moles de fósforo son necesarios para preparar 5,49 g de PCl_3?
b) ¿Qué volumen de Cl_2 (CNPT) se consumirá en el proceso?
c) ¿Qué masa de PCl_3 se obtendrá a partir de 10,0 g de fósforo?

R: a) 0,0100 mol
b) 1,34 dm^3
c) 44,3 g

5. a) ¿Cuántos moles de oxígeno se necesitan para preparar 142 g de $P_4O_{10}(s)$ a partir de fósforo blanco (P_4)?
b) ¿A qué masa de oxígeno corresponde?
c) ¿Cuál es el volumen de oxígeno necesario medido a 540 mm de Hg y 14,0°C?

R: a) 2,50 mol
b) 80 g
c) 83 dm^3

6. Un tubo de ensayo que contiene clorato (V) de potasio se calienta hasta la descomposición total de esta sustancia según la reacción:

clorato (V) de potasio ⟶ cloruro de potasio + oxígeno (g)

El tubo (más su contenido inicial) tenía una masa de 21,68 g, y la pérdida de masa ha sido de 0,960 g. ¿Cuál es la masa de sustancia que reaccionó y cuál es la masa del tubo de ensayo?

R: a) 2,45 g
b) 19,23 g

7. Se hace reaccionar 197 g de MnO_2 y 6,00 moles de HCl disueltos en agua según la reacción:

$$MnO_2 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

a) Nombrar cada uno de los compuestos según la nomenclatura moderna.
b) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
c) ¿Cuál de los reactivos se consume totalmente?
d) ¿Qué masa de cloro se forma?
e) ¿Cuántos moles de agua origina la reacción?

R: c) HCl
d) 106 g
e) 3,00 mol

8. Luego de completarse la reacción:

$$Mg_3N_2 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + NH_3$$

se obtuvieron 0,100 mol de amoníaco y sobraron 1,80 g de agua. Calcular:

a) Las masas iniciales de cada reactivo.
b) El volumen de amoníaco obtenido, medido a 20,0°C y 2,00 atmósferas.

R: a) Mg_3N_2: 5,0 g
H_2O: 7,2 g
b) 1,20 dm^3

9. a) ¿Cuántos gramos de SO_3 (g) pueden prepararse a partir de 24 g de SO_2 (g) y 8,0 g de O_2 (g)?
b) Sin usar las masas atómicas relativas como dato, calcular el número de átomos de oxígeno que hay en 5,0 moles de SO_3.

R: a) 30 g
b) $9{,}0 \cdot 10^{24}$

10. Se hace reaccionar 1,0 mol de $HClO_4$ con 32,0 g de $Mg(OH)_2$.

$$HClO_4 + Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg(ClO_4)_2 + H_2O$$

Calcular:
a) La cantidad de reactivo que está en exceso, expresada en gramos y en moles.
b) El número de moles de $Mg(ClO_4)_2$ que se forman.

R; a) 2,8 g y 0,049 mol
b) 0,50 mol $Mg(ClO_4)_2$

11. El motor de un cohete se alimenta con butano (C_4H_{10}). ¿Cuántos kg de oxígeno se consumen por cada 1,00 kg de butano para una combustión total de éste?

$$C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

R: 3,58 kg

12. Se obtuvieron 27,216 toneladas de $(NH_4)_2SO_4$ (para usar como fertilizante) según la reacción:

$$NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Si se utilizaron 9.500 m^3 de amoníaco medidos a 0°C y 1,000 atmósferas, calcular:

a) Si la reacción fuera total, la masa de sulfato (VI) de amonio que se debería obtener a partir del volumen de amoníaco que reaccionó.
b) El rendimiento de la reacción.
c) El número de átomos de hidrógeno que intervienen en la reacción.

R: a) 28,03 toneladas
b) 97,1%

c) $1{,}022 \cdot 10^{30}$ átomos

13. La siguiente reacción tiene un rendimiento del 95%.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + NaOH$$

Si se parte de 36,00 g de Na_2CO_3:

a) ¿Qué masa de NaOH se forma?
b) ¿Cuántos moles de $Ca(OH)_2$ intervienen en la reacción?
c) ¿Se podría ajustar la ecuación por el método ion-electrón? ¿Por qué?
d) Nombrar cada uno de los compuestos según la nomenclatura moderna.

R: a) 25,8 g
b) 0,340 mol

14. Se hace reaccionar 80,0 dm^3 de SO_3 (a 27,0° C y 2,00 atmósferas) con 400 g de $Ca(OH)_2$ para obtener $CaSO_4$ y H_2O. La reacción tiene un rendimiento del 84%.

a) Nombrar cada una de las sustancias según la nomenclatura moderna.
b) ¿Cuál es el reactivo en exceso y en qué cantidad?
c) ¿Qué masa de $CaSO_4$ se obtiene?
d) ¿Cuántos átomos de oxígeno hay en la masa de agua obtenida?

R: b) 1,10 mol SO_3
c) 617 g
d) $2{,}73.10^{24}$ átomos

15. Se hace reaccionar 150,0 g de $AgNO_3$ con un exceso de HCl. Si se producen 122,1 g de AgCl, ¿cuál es el rendimiento de la reacción?

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow HNO_3 + AgCl$$

R: 96,5%

16. Se mezclan 2 soluciones que contienen 7,00 g de $CaCl_2$ y 14,0 g de $AgNO_3$ respectivamente. El rendimiento de la reacción es del 80,0%.

a) Si alguno de los reactivos está en exceso, ¿cuál es y en qué cantidad respecto de la relación estequiométrica?
b) ¿Cuántos átomos de nitrógeno están contenidos en la masa de $Ca(NO_3)_2$ obtenido?

$$AgNO_3 + CaCl_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + AgCl$$

R: a) 2,43 g de $CaCl_2$
b) $3{,}97.10^{22}$ átomos

17. Según la siguiente reacción:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow NaOH + CaCO_3$$

se desea obtener NaOH para ser utilizado en la preparación de jabones. Si se hace llegar a un apagador de cal 900 kg de una muestra de Na_2CO_3 que posee una pureza del 90%, junto con el otro reactivo, calcular:

a) La masa de la muestra que reacciona con el $Ca(OH)_2$
b) La masa de $CaCO_3$ que precipita.
c) El número de moles de NaOH que se obtienen.

R: a) 810 kg
b) 765 kg
c) $1{,}528 \cdot 10^4$

18. ¿Cuántos cm^3 de CS_2 (93,0% de pureza), cuya densidad es de 1,26 $g.cm^{-3}$, deben quemarse para obtener 12,8 g de SO_2?

$$CS_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + SO_2(g)$$

R: 6,50 cm^3

19. Se desea fertilizar 30 hectáreas dedicadas a cultivo, con $NaNO_3$. Son necesarios 13,608 kg de dicho fertilizante, que pueden obtenerse según la siguiente reacción:

$$HNO_3 + NaCl \longrightarrow NaNO_3 + HCl$$

Calcular:

a) La masa de NaCl 90,0% de pureza que necesita.
b) Los moles de HCl que se forman.
Nombrar cada uno de los compuestos según la nomenclatura moderna.

R: a) 10,40 kg
b) 160,1 mol

20. Se hizo reaccionar 40 g de KOH impuro con HCl, obteniéndose 40 g de KCl.

$$KOH + HCl \longrightarrow KCl + H_2O$$

Calcular:

a) La masa de KOH puro que reaccionó con el ácido.
b) La pureza de la muestra.
c) El número de átomos de oxígeno que intervinieron en la reacción.

R: a) 30 g
b) 75%
c) $3,2 \cdot 10^{23}$ átomos

21. Se obtienen 1,70 mol de Na_2SiO_3, luego de reaccionar 60 g de Si (90% de pureza) con exceso de NaOH.

$$Si + NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2$$

a) Nombrar cada uno de los compuestos según la nomenclatura moderna.
b) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
c) Calcular cuál es el rendimiento de la reacción.
d) ¿Qué volumen de hidrógeno se obtiene medido a 20,0°C y 0,80 atmósferas?

R: c) 88%
d) 102 dm^3

22. Se desea preparar 10,0 g de $CrCl_3$ según el método representado por la siguiente ecuación: (ajustarla por el método ion-electrón).

$$K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$$

a) ¿Cuántos gramos de $K_2Cr_2O_7$ son necesarios si el rendimiento de la reacción es del 80%, y la pureza de la droga es del 75%?
b) ¿Qué volumen de cloro se forma si se mide a 2,00 atmósferas y 20,0°C?
c) ¿Qué masa de KCl se obtiene?
d) ¿Cuál fue el agente reductor? Justificar la respuesta.

R: a) 15,5 g
b) 1,14 dm^3
c) 4,7 g
d) HCl

23. Se parte de 5,00 dm^3 de cloro, medidos a 500 mm de Hg y 25,0°C, y se los hace reaccionar con NaOH según:

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

a) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
b) ¿Qué masa de NaClO se forma si el rendimiento de la reacción es del 70,0% y la pureza del cloro es del 90,0%?
c) ¿Cuántos moles de NaOH se requieren para la reacción?
d) Nombrar todas las sustancias según la nomenclatura moderna.

R: b) 6,31 g
c) 0,242 mol

24. Se desea preparar 15,0 g de $Cu(NO_3)_2$ según la siguiente ecuación:

$$Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

a) ¿Cuántos gramos de Cu (pureza del 90%) son necesarios si el rendimiento de la reacción es del 90%?
b) ¿Qué volumen de NO se obtiene si se mide a 10,0°C y 600 mm de Hg?
c) ¿Cuántas moléculas de agua se obtienen?
d) Nombrar cada una de las sustancias según la nomenclatura moderna.

R: a) 6,3 g
b) 1,57 dm^3
c) $6,4 \cdot 10^{22}$ moléculas

25. Uno de los métodos de obtención de cloro es por reacción entre HCl y MnO_2 según:

$$MnO_2 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

(ajustar la ecuación por el método ion-electrón)

Si se desea obtener 100 dm^3 de Cl_2 (CNPT), y el rendimiento de la reacción es del 90,0%.

a) ¿qué masa de MnO_2 (pureza: 80,0%) se necesita?
b) ¿qué masa de $MnCl_2$ se obtendrá?
c) ¿cuál fue el agente oxidante? Justificar la respuesta.

R: a) 539 g
b) 562 g
c) MnO_2

26. El $K_2Cr_2O_7$ reacciona con HCl de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow CrCl_3 + Cl_2 + KCl + H_2O$$

Si se parte de 10,0 g de $K_2Cr_2O_7$, y exceso de HCl, se obtiene 1,80 dm^3 de Cl_2 (CNPT) con un rendimiento de la reacción del 90%.

a) ¿Cuál era la pureza del $K_2Cr_2O_7$ utilizado?
b) ¿Cuántas moléculas de agua se obtuvieron?
c) ¿Qué volumen de HCl (g) reacciona para dar esa cantidad de Cl_2, si se mide a 15,0°C y 540 mm de Hg?

R: a) 87,5%
b) $1,13 \cdot 10^{23}$ moléculas
c) 13,8 dm^3

27. El método utilizado para la síntesis de amoníaco se basa en la reacción:

$$N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$$

Se desea obtener 50 dm^3 de NH_3 (medidos a 15,0°C y 3,00 atmósferas), y el rendimiento de la reacción es del 70%.

a) ¿Qué volumen de aire (CNPT) se necesita para la reacción? (N_2 en el aire: 78% V/V)
b) ¿Cuántas moléculas de hidrógeno se necesitan para la reacción?

R: a) 130 dm^3
b) 8,2 . 10^{24} moléculas

28. Dada la reacción:

$$NO_2 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_3$$

y sabiendo que la misma tiene un rendimiento del 90%:

a) ¿Qué masa de NO_2 se debe utilizar para obtener 5,00 mol de HNO_3?
b) ¿Qué volumen ocupa dicha masa de NO_2 en estado gaseoso a 52,0°C y 1,00 atmósferas?

R: a) 255 g
b) 148 dm^3

29. Se realiza una reacción entre metano gaseoso (CH_4) y oxígeno gaseoso (O_2), en un recipiente cerrado de volumen fijo. En las condiciones de trabajo, los productos obtenidos son hidrógeno gaseoso (H_2) y dióxido de carbono (CO_2) exclusivamente. Se desprende energía y la temperatura aumenta durante la reacción.

a) ¿Será mayor, menor o igual la presión final respecto de la inicial?
b) Calcular la relación presión final/presión inicial si 1,00 mol de metano y 1,00 mol de oxígeno se mezclan y reaccionan totalmente. La temperatura inicial es de 25° C, y la temperatura final de 200° C.

R: a) mayor
b) 2,38

30. Se hace reaccionar 15,00 g de $AgNO_3$ (pureza: 80,0%) con 6,00 g de NaCl (pureza: 85,0%). Se obtienen 8,00 g de AgCl.

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

a) ¿Cuál es el rendimiento de la reacción?
b) ¿Qué masa de $NaNO_3$ se obtiene?

c) Nombrar todas las sustancias según la nomenclatura moderna.
d) ¿Se trata de una reacción redox? Justificar la respuesta

R: a) 79,0 %
b) 4,74 g

31. Se parte de 20,0 g de hierro (pureza: 60,0 %) y 30,0 g de H_2SO_4 (pureza: 80,0 %) para obtener $FeSO_4$ e H_2.

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

a) Nombrar todas las sustancias según la nomenclatura moderna.
b) ¿Qué masas de Fe y H_2SO_4 reaccionan?
c) ¿Qué reactivo se halla en exceso?
d) ¿Qué volumen de hidrógeno se obtiene medido a 27,0°C y 1,00 atmósfera?
e) ¿Qué volumen de hidrógeno se obtiene si el rendimiento es del 80%?

R: b) 12,0 g Fe
21,1 g H_2SO_4
c) H_2SO_4
d) 5,29 dm^3
e) 4,23 dm^3

32. Al reaccionar 460,0 g de $KBiO_3$ puro con 121,0 g de $Mn(NO_3)_2$ puro y la cantidad de HNO_3 necesaria se produjeron 2,00 moles de agua.

$$KBiO_3 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \longrightarrow Bi(NO_3)_3 + KMnO_4 + KNO_3 + H_2O$$

a) Nombrar todas las sustancias según la nomenclatura moderna.
b) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
c) ¿Qué reactivo se halla en exceso?
d) Calcular los moles de HNO_3 necesarios para que tenga lugar la reacción.
e) ¿Cuál es el rendimiento de la reacción?
f) ¿Qué masa total de productos se forma? ¿Qué ley se debe aplicar para resolver este paso?

R: c) $Mn(NO_3)_2$
d) 4,35 mol
e) 92,0 %
f) 777 g

33. Se hace reaccionar 10,00 g de iodato (V) de potasio con exceso de ioduro de potasio en medio ácido, produciéndose 29,00 g de iodo.

iodato (V) de potasio + ioduro de potasio + sulfato (VI) de hidrógeno ⟶ iodo + sulfato (VI) de potasio + agua

a) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
b) Calcular el rendimiento de la reacción.
c) Calcular el volumen de solución de sulfato (VI) de hidrógeno 2,00 M que se necesita para la reacción.
d) Calcular la masa de sulfato (VI) de potasio producida.

R: b) 81,5 %
c) 70,1 cm^3
d) 19,9 g

34. Se necesita producir 10,0 dm^3 de hidrógeno, medidos a 27,0°C y 2,00 atmósferas, con un rendimiento de la reacción del 70,0%.

$$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow NaAlO_2 + H_2$$

a) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
b) Calcular la masa del Al requerida.
c) Calcular el volumen de solución de NaOH (30,0 % m/m .d = 1,30 $g.cm^{-3}$) que se necesita.

R: b) 20,9 g
c) 79 cm^3

35. Se hace reaccionar 20,0 g de plomo (65,0% de pureza) con 40,0 cm^3 de una solución de nitrato (V) de hidrógeno 8,00 M, con un rendimiento de la reacción del 70,0%.

plomo + nitrato (V) de hidrógeno ⟶ nitrato (V) de plomo (II) + + óxido de nitrógeno (IV) + agua.

a) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
b) Calcular el volumen de óxido de nitrógeno (IV) que se produce, medido a 20,0°C y 1,5 atmósferas.
c) Calcular la masa de nitrato (V) de plomo (II) producida.

R: b) 1,41 dm^3
c) 14,5 g

36. Se hace reaccionar 14,0 g de $KMnO_4$ impuro con cantidad suficiente de los otros reactivos, para obtener 70,0 g de $Fe_2(SO_4)_3$.

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

a) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
b) Calcular la pureza del $KMnO_4$ utilizado.
c) Calcular el volumen de solución de H_2SO_4 1,50 M que se necesita.

R: b) 79 %
c) 187 cm^3

37. Se hace reaccionar 2,0 g de dicromato (VI) de potasio (65% de pureza) con 4,0 cm^3 de solución de cloruro de hidrógeno 12,0 M, con un rendimiento de la reacción del 60%.

dicromato (VI) de potasio + cloruro de hidrógeno ⟶ cloro + + cloruro de cromo (III) + cloruro de potasio + agua.

a) Ajustar la ecuación por el método ion-electrón.
b) Calcular la masa de cloruro de potasio producida.
c) Calcular el volumen de cloro obtenido, medido a 25°C y 2,0 atmósferas.

R: b) 0,31 g
c) 75 cm^3

CAPITULO 10

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA - TERMOQUÍMICA

En los capítulos anteriores hemos estudiado las reacciones químicas exclusivamente desde el punto de vista de las transformaciones que ocurren entre las sustancias. Hemos visto que una ecuación química nos da información cualitativa (cuales son los productos que se forman a partir de los reactivos) y también cuantitativa, ya que, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, estamos en condiciones de calcular la relación de masas de las sustancias intervinientes.

Los conocimientos adquiridos hasta el momento ¿nos permiten conocer o caracterizar una reacción química en su totalidad? Cuando encendemos el gas de una cocina se producen varias reacciones químicas, entre ellas:

$$C_3H_8\,(g) + 5\,O_2\,(g) \longrightarrow 3\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(g)$$

reacción en la cual, además de obtener CO_2 y H_2O, se obtiene calor que es el que utilizamos para cocinar. En este ejemplo la reacción libera calor, es exotérmica. Existen otras reacciones que son endotérmicas. Generalizando, diremos que todas las reacciones químicas se producen con intercambio de calor.

La Termodinámica estudia los intercambios energéticos que acompañan a los procesos físicos o químicos. Termoquímica es un capítulo dentro de la Termodinámica, que estudia específicamente la absorción o liberación de calor que acompaña a una reacción química.

10.1 *Energía*

Recordemos algunas definiciones ya vistas. En el Apéndice 1 definimos la energía como la capacidad de un sistema de realizar trabajo. En el Capítulo 1 definimos sistema como la parte del universo sujeta a nuestro estudio.

La energía de un sistema material puede manifestarse como:

a) energía potencial, determinada por su posición en un campo de fuerzas externo: gravitacional, eléctrico, etc.

Veamos un ejemplo: comparemos la energía que tienen 2000 litros de agua a la altura del río Iguazú, con las que tienen esos mismos 2000 litros al llegar al río de La Plata. ¿Por qué el agua que está en el río Iguazú tiene mayor energía potencial que la que está en el río de La Plata? Por la posición que ocupa en el campo de fuerzas gravitatorio. El hecho de que exista una aceleración gravitacional hace que la masa de agua colocada a mayor altura tenga mayor energía potencial. La energía potencial final difiere de la inicial.

b) energía cinética, determinada por las características del sistema como un todo. Un tractor detenido no tiene energía cinética. Cuando se mueve es capaz de realizar trabajo, ya que debido a su movimiento posee energía cinética. La energía cinética inicial del tractor es cero, la final depende de su velocidad.

c) energía de la masa en reposo. Es la energía que se liberaría si la materia fuese convertida en energía. En el Capítulo 1 vimos que la ecuación de Einstein establece un vínculo entre la energía de un sistema y su masa en reposo.

Como sabemos, todas las formas de energía son convertibles unas en otras.

Si analizamos el cambio de la energía potencial del agua del río Iguazú, podemos preguntarnos si hubo otros cambios. Efectivamente, el agua en su caída genera movimiento en una turbina. Es decir, la diferencia de energía potencial se transforma en energía de movimiento o cinética.

La energía cinética de un sistema se transforma en energía térmica por fricción. Cuando una persona se frota las manos, éstas se calientan.

Estas formas de energía no se tienen en cuenta en Termodinámica, ya que estudia sistemas en los que los cambios energéticos no provienen del movimiento del sistema como uno todo, ni de las influencias de los campos de fuerzas externos. Tampoco considera los casos de aparición de energía por reacciones atómicas o nucleares.

Entonces ¿cuál es la energía que sí le interesa a la Termodinámica? Podríamos decir que le interesa la "energía característica" del sistema, que llamaremos "energía interna".

Esta energía interna está constituida por:

a) energía potencial química: ésta proviene de la suma de las energías que mantienen a los átomos unidos para formar una molécula, más las energías de las posibles uniones intermoleculares. Analicemos un ejemplo. Tenemos un sistema formado por una solución acuosa de cloruro de sodio. En este sistema existen uniones covalentes en la molécula de agua, uniones puente hidrógeno entre las moléculas de agua y uniones ion-dipolo entre los iones Na^+ y Cl^- disociados y los dipolos de las moléculas de agua. Cada una de estas uniones tiene un determinado valor energético. Su suma da el valor de la energía potencial química.

b) energía cinético molecular. Entendemos por energía cinético molecular

de un sistema la suma de las energías cinéticas de todos los átomos y moléculas contenidos en él, provenientes de su movimiento. Destaquemos que el sistema como un todo no se traslada, está en reposo.

En un sistema constituido por un gas monoatómico la energía cinético-molecular será la suma de las energías cinéticas de todas las moléculas contenidas en él y es principalmente energía traslacional. Si las moléculas que constituyen el gas son poliatómicas, se presenta la posibilidad de que cada molécula rote sobre sí misma (aparece energía rotacional) y de que los átomos oscilen dentro de la molécula (aparece energía vibracional). Cuanto más compleja sea la molécula, mayor será la contribución de los efectos rotacionales y vibracionales a la energía interna.

Del mismo modo, en un sistema constituido por un líquido, las moléculas se mueven, rotan y los átomos que la forman vibran. En este caso el valor de la energía cinético-molecular es mucho menor que el que presenta al estado vapor, pues las fuerzas intermoleculares son mayores.

La energía cinético-molecular modifica su valor con la variación de temperatura, cuando ésta aumenta se incrementan todos los movimientos antes descriptos.

¿La energía potencial química podrá también sufrir transformaciones? Al producirse una reacción química se rompen enlaces en las especies químicas reaccionantes y se forman nuevos enlaces para dar los productos. Esto da lugar a una variación de energía que puede manifestarse de diferentes formas. Veamos algunos ejemplos:

i : en una pila, por medio de una reacción química se produce trabajo eléctrico.

ii : el gas que se quema (proceso de combustión) en una estufa permite calefaccionar una habitación. Aparece energía térmica.

iii: la luz que producen las luciérnagas aparece como consecuencia de reacciones químicas. Esta variación en la energía potencial química se nos muestra como energía lumínica. El fenómeno se llama bioluminiscencia.

10.2 *Sistemas - Estados de equilibrio*

En el Capítulo 1 habíamos aclarado que un sistema es abierto cuando intercambia materia y energía con el medio ambiente; es cerrado cuando intercambia energía y no materia; es aislado cuando no intercambia ni materia ni energía. El medio ambiente y el sistema constituyen el universo.

Podremos describir el estado de un sistema cerrado, conociendo el valor de cuatro de sus propiedades observables o "variables de estado": presión, volumen, temperatura y composición. Veremos enseguida que esto lo podemos decir sólo si el sistema está en estado de equilibrio.

En el Capítulo 11 de este Manual trabajaremos extensivamente sobre el concepto de equilibrio. Para continuar nuestro estudio aquí será suficiente dar la siguiente noción de equilibrio: diremos que un sistema cerra-

do está en equilibrio, cuando el valor de sus variables de estado no se altera con el tiempo.

Elijamos como sistema una masa de agua encerrada en una botella (la botella no forma parte de nuestro sistema). ¿Cómo podemos caracterizar su estado? Dijimos que lo hacíamos mediante la descripción de sus variables de estado. Por ejemplo: la temperatura del agua es 25°C, la presión es 1 atmósfera y el volumen es 2 dm^3.

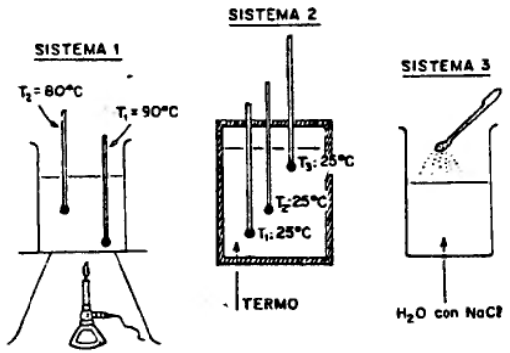
Es importante destacar que las variables de estado no dependen de la historia previa del sistema. El hecho de que el agua tenga una temperatura de 25°C, no depende de que antes haya sido enfriada a -10 °C, luego calentada a 90°C y finalmente llevada a 25°C. Lo mismo sucede con todas las variables de estado.

El estado de un sistema en equilibrio queda, entonces, determinado por las variables de estado. Si se especifican éstas, las otras propiedades físicas, densidad, índice de refracción, etc., quedan determinadas. En el ejemplo anterior la densidad será 0,9970 g cm^{-3}, el índice de refracción 1,333, etc.

¿Por qué destacamos que para conocer el estado de un sistema, éste debe estar en equilibrio? Si el agua estuviese caliente en el fondo de la botella y fría en la parte superior, no podríamos decir que la temperatura del sistema es 25°C. Si una solución de NaCl tuviese una mayor concentración de sal en una zona que en otra, no podríamos informar la concentración o la densidad de la solución. En otras palabras, cuando decimos que un sistema cerrado tiene una temperatura de 80°C, la presión es 1,50 atmósferas y que es una mezcla gaseosa compuesta por 20% V/V de N_2 y 80% V/V de H_2, estamos diciendo implícitamente que ese sistema está en estado de equilibrio.

Ejemplo I:

Uno de estos tres sistemas puede estar en equilibrio termodinámico, ¿cuál de ellos es? Justificar.



En el sistema 1 hay dos termómetros que marcan dos temperaturas diferentes, luego no está en equilibrio termodinámico.

Al sistema 3 se le está agregando continuamente NaCl, no puede tener una única concentración y, en consecuencia no está en equilibrio termodinámico.

La información dada respecto al sistema 2 indica que puede estar en equilibrio termodinámico, faltaría conocer la composición del sistema en todos los puntos para poder asegurar que realmente está en equilibrio.

Cuando en un sistema cerrado se modifica alguna variable de estado (o todas), el sistema sufre una transformación o proceso y pasa de un estado inicial de equilibrio a un estado final de equilibrio.

10.3 *Calor y trabajo*

Habíamos visto que un sistema cerrado no modifica su masa, pero sí puede intercambiar energía con el medio ambiente. ¿Cómo lo hace? Lo hace intercambiando calor y/o trabajo.

¿Qué son calor y trabajo?

Calor y trabajo son formas de energía de intercambio. Esto significa que no puede decirse que un sistema tenga una cantidad de calor determinada o una cantidad de trabajo determinada.

Si bien es habitual decir: ¡Qué calor tengo! ésta es una expresión adecuada para quejarse durante el verano, pero no tiene sentido termodinámicamente. Resultaría muy afectado decir: "¡Quisiera disminuir mi energía, entregándosela al medio ambiente en forma de calor!", pero ésa sería la frase termodinámicamente equivalente a decir "¡Qué calor tengo!".

Cuando un atleta levanta una pesa se produce un intercambio de energía en forma de trabajo. El atleta "consume" energía y al desplazar la pesa desde el suelo hasta una altura determinada efectúa un trabajo que es acumulado por la pesa en forma de energía potencial.

El calor y el trabajo se relacionan entre sí a través del Primer Principio de la Termodinámica. Antes de entrar en su estudio analizaremos qué son esas formas de energía de intercambio.

¿Qué entendemos por trabajo? Si bien la Termodinámica se ocupa de todo tipo de trabajo: eléctrico, químico, mecánico, etc., en este texto nos ocuparemos únicamente del trabajo mecánico de expansión, que es importante en los procesos en que intervienen gases.

Analicemos el trabajo de expansión que efectúa el sistema dibujado en la Figura 10.1. Aclaremos que el sistema está constituído exclusivamente por el gas contenido en el émbolo con pistón. Estos, juntamente con la pesa dibujada, forman parte del medio ambiente.

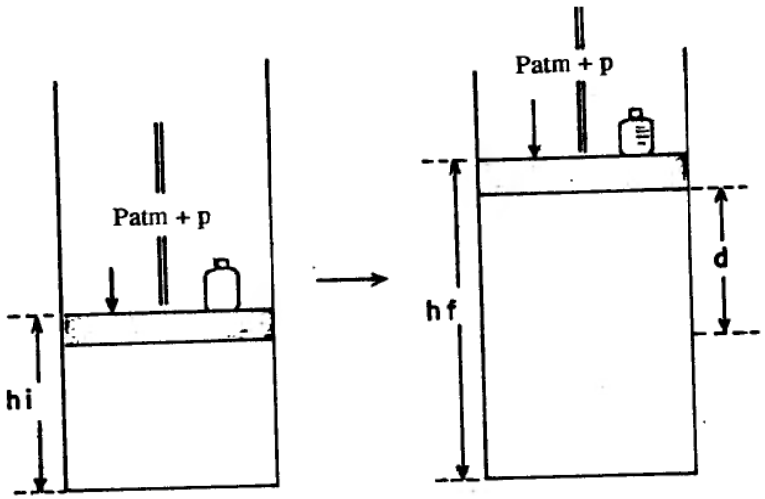


Figura 10.1

En el estado inicial el gas ocupa un volumen V_i y está sometido a una presión $P_{ext} = P_{atm} + p$, siendo P_{atm} la presión atmosférica y p la presión que proviene del peso de la pesa (el peso del pistón es despreciable frente al peso p). Cuando el gas se expande y pasa a ocupar el volumen V_f, la pesa ha variado su posición. Estaba ubicada a una altura h_i y pasa a estar ubicada a una altura h_f. La pesa, o sea el medio ambiente, aumentó su energía potencial y por ende tiene mayor capacidad de realizar trabajo.

¿Cómo se calcula el trabajo mecánico?

Recordemos que $W = F \cdot d$ 10.1

W: trabajo mecánico
F: fuerza actuando sobre una distancia d
d: distancia $d = h_f - h_i$
Además $P = F/S$
P: presión
S: superficie del pistón sobre la cual actúa la fuerza F.
Como $S \cdot d = \Delta V$, reemplazando en 9.1

$$W = F \cdot d = P \cdot S \cdot d = P \cdot S \cdot (h_f - h_i) = P \cdot (V_f - V_i) = P \cdot \Delta V$$

Entonces, en un sistema cerrado, constituido por uno o más gases, cuando se produce un proceso en el que el gas actúa contra una presión externa constante, el trabajo intercambiado entre el sistema y el medio ambiente se calcula mediante la ecuación.

$$W = P_{ext.} \cdot (V_f - V_i) = P_{ext} \cdot \Delta V \qquad 10.2$$

NOTA: Deseamos destacar que la ecuación $W = P_{ext} \cdot \Delta V$, es válida exclusivamente para procesos que se realizan a presión externa constante. Pero, si las condiciones del proceso fuesen otras, por ejemplo temperatura constante, dicha ecuación no sería válida.

Ejemplo 2:

Calcular el trabajo intercambiado por 1,00 mol de gas ideal, que en el estado inicial de equilibrio está a 298 K y cuya presión es 1,00 atm, cuando se expande a presión externa constante de 1,00 atmósferas hasta ocupar un volumen de 50,0 dm^3.

Primero será necesario conocer el volumen inicial

$$V_i = \frac{n_i . R . T_i}{P_i} = \frac{1{,}00 \text{ mol} \cdot 0{,}082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1{,}00 \text{ atm}} =$$

$$= 24{,}4 \text{ dm}^3$$

Aplicando la ecuación 10.2 resulta:

$$W = 1{,}00 \text{ atm} \cdot (50{,}0 - 24{,}4) \text{ dm}^3 = 25{,}6 \text{ atm dm}^3$$

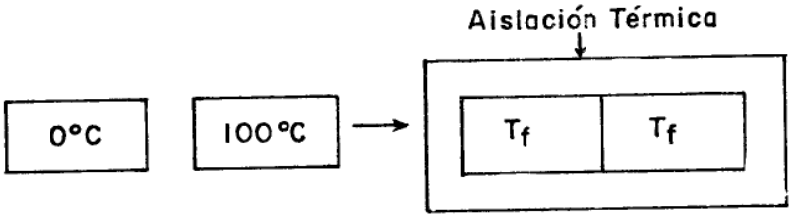
y usando la equivalencia: 1,00 atm dm^3 = 101,3 J resulta

$$W = 2{,}59 \text{ kJ}$$

¿Qué entendemos por calor?

Una noción de "calor" nos lleva a decir que calor es la energía que toma o cede un sistema como consecuencia de una diferencia de temperatura con sus alrededores.

Si tenemos 2 ladrillos, uno a 0°C y otro a 100°C y los ponemos en contacto, aislándolos térmicamente del medio ambiente, el ladrillo caliente le cederá energía en forma de calor al ladrillo frío, hasta llegar a un estado en que ambos ladrillos tendrán la misma temperatura final.



Sin embargo, existen procesos isotérmicos, procesos que se producen a temperatura constante, en los que hay transferencia de energía en forma de calor entre el medio ambiente y el sistema aunque ambos estén a la misma temperatura. Para esos procesos la noción anterior no es válida.

Diremos entonces que calor es cualquier clase de energía intercambiada entre un sistema cerrado y el medio ambiente, que no pueda expresarse como trabajo mecánico.

Ahora analizaremos algunas propiedades de los sistemas que están relacionadas con el calor.

Llamamos *calor específico* de una sustancia a la cantidad de calor que es necesario suministrar a 1 gramo de dicha sustancia para elevar su temperatura en 1 grado, manteniendo la restricción de que no ocurra ningún cambio de fase durante el proceso.

La definición de calor específico se expresa con la ecuación:

$$C_e = \frac{Q}{m.\ \Delta T} \qquad 10.3$$

donde

C_e: calor específico expresado en J g^{-1} grd^{-1}
Q: cantidad de calor expresado en joules
m: masa expresada en gramos
Δ T: variación de temperatura expresada en grados (grd) Celsius o en Kelvin

En general el calor específico varía con la temperatura, como observamos en la siguiente tabla.

Tabla 10.I

Calor específico del agua líquida (P = 1,0 atm)

Temperatura (°C)	Calor específico (J g^{-1} grd^{-1})
0,0	4,218
5,0	4,202
10,0	4,192
15,0	4,186
20,0	4,182
25,0	4,180
30,0	4,179

Ahora bien ¿qué significa que a 25°C, el calor específico del agua tenga un valor de 4,180 J g^{-1} grd^{-1}? Significa que si tenemos agua a 25°C, para elevar la temperatura de 1 gramo de ella en 1°C, debemos entregarle 4,180 joules en forma de calor.

Destaquemos que entre las sustancias comunes, el agua tiene un valor de calor específico muy alto. Esto significa que para producir la misma variación de temperatura es necesario entregar más calor a 1 gramo de agua que a 1 gramo de la mayor parte de otras sustancias.

Esta conclusión se obtiene si comparamos los datos de la tabla 10.II con el valor de calor específico del agua. La tabla muestra datos de calor específico de diferentes sustancias o mezclas de sustancias.

Tabla 10.II

Calores específicos (j g^{-1} grd^{-1}) (P = 1 atm, 20° C)

Acero	0,448
Cobre	0,385
Plomo	0,128
Agua (hielo)	2,06 (0°C)
Aceite de oliva	1,97
Alcohol etílico	2,43
Petróleo	2,14

Ejemplo 3:

Calcular en joules el calor que es necesario entregar a

a) 1000 g de agua
b) 1000 g de cobre, para aumentar la temperatura de cada sistema desde 25,0°C hasta 100°C.

De la ecuación 10.3 despejamos Q

$$Q = m\ .\ C_e\ .\ \Delta T \qquad 10,4$$

$$Q_{H_2O} = 1000\ g\ .\ 4{,}182\ J\ g^{-1}\ grd^{-1}\ .\ (100-25)\ grd = 314\ kJ$$

$$Q_{Cu} = 1000\ g\ .\ 0{,}385\ J\ g^{-1}\ grd^{-1}\ .\ (100-25)\ grd = 28{,}9\ kJ$$

En ambos casos los datos de calor específico se consideran independientes de la temperatura.

NOTA: Para tener en cuenta la dependencia de C_e con la temperatura es necesario conocer elementos de Análisis Matemático que exceden el nivel de este Manual.

Observamos que se requiere una cantidad de calor aproximadamente once veces mayor para calentar el agua que el cobre. Esto nos justifica la noción intuitiva de que un metal es un buen conductor del calor dado que, si se le entrega la misma cantidad de calor a 1000 gramos de agua y a 1000 gramos de cobre, éste llegará a una temperatura mayor que la del agua.

Llamamos *capacidad calorífica molar* de una sustancia a la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 grado la temperatura de 1 mol de dicha sustancia.

La definición de capacidad calorífica puede expresarse mediante la ecuación

$$C_m = \frac{Q}{n.\ \Delta T} \qquad 10.5$$

donde

C_m: capacidad calorífica molar. C_m está expresada en J grd^{-1} mol^{-1}
Q: es la cantidad de calor expresado en joules
n: número de moles
Δ T: variación de temperatura expresada en grados Celsius o en Kelvin

Si multiplicamos el calor específico por la masa molar obtendremos el valor de capacidad calorífica molar.

$$C_m\ [J\ mol^{-1}\ grd^{-1}] = C_e\ [J\ g^{-1}\ grd^{-1}]\ .\ M\ [g\ mol^{-1}]$$

Para calcular la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de n moles de una sustancia desde una temperatura T_i hasta una temperatura T_f podemos usar la siguiente expresión, deducida de la ecuación 10.5.

$$Q = n\ .\ C_m\ .\ \Delta T \qquad 10.6$$

Nuevamente destacamos que la condición necesaria para que esta ecuación sea aplicable, es que C_m sea constante en el intervalo de temperaturas utilizado. Para los fines del presente texto consideraremos que esta condición es válida siempre.

Más adelante veremos que para el cálculo del calor intercambiado en un proceso, necesitamos conocer la manera cómo se llevó a cabo; es decir, hay que aclarar si el proceso se efectuó manteniendo el volumen constante o la presión constante.

Para los procesos en los que se mantiene el volumen constante se define capacidad calorífica molar a volumen constante C_v y el calor se calcula según:

$$Q_v = n\ C_v\ \Delta T \qquad 10.7$$

Para los procesos en los que se mantiene la presión constante, se define capacidad calorífica molar a presión constante C_p y el calor se calcula según

$$Q_p = n\ C_p\ \Delta T \qquad 10.8$$

Ejemplo 4:

Trabajando a presión atmosférica se calientan 90,0 gramos de agua desde 25,0°C hasta el punto de ebullición. Calcular la cantidad de calor necesaria para realizar este proceso.

C_p del agua = 75,2 J mol^{-1} grd^{-1}; M_{H_2O} = 18,0 g mol^{-1}

Debemos calcular el número de moles de agua,

$$n = \frac{90{,}0\ g}{18{,}0\ g\ mol^{-1}} = 5{,}00\ mol$$

$$Q_p = 5{,}00\ mol\ .\ 75{,}2\ J\ \ mol^{-1}\ grd^{-1}\ (100 - 25{,}0)\ grd = 28{,}2\ kJ$$

Ejemplo 5:

Para un gas ideal monoatómico, C_V = 12,5 J mol^{-1} grd^{-1} y C_p = 20,8 J mol^{-1} grd^{-1}. Calcular el calor que es necesario entregar a 2,00 moles de gas ideal para aumentar su temperatura en 50,0°C.
a) en un proceso a presión constante.
b) en un proceso a volumen constante

Para el primer proceso

$$Q_p = n\ .\ C_p\ .\ \Delta T = 2{,}00\ mol\ .\ 20{,}8\ J\ mol^{-1}\ grd^{-1}\ .\ 50\ grd = 2{,}08\ kJ$$

Para el segundo proceso

$$Q_v = n.\ C_v\ .\ \Delta T = 2{,}00\ mol\ .\ 12{,}5\ J\ mol^{-1}\ grd^{-1}\ .\ 50\ grd = 1{,}25\ kJ$$

10.4 *Primer principio de la Termodinámica*

Antes de enunciar el Primer Principio de la Termodinámica, aclaremos algunos conceptos que consideramos importantes.

Un Principio es un enunciado que no se demuestra, es aceptado en tanto no se haya podido realizar algún experimento que lo contradiga. Si en algún momento se llegase a realizar ese experimento el Principio dejaría de tener validez.

Los Principios de la Termodinámica son válidos en sistemas constituidos por un gran número de moléculas, átomos o iones. Sucede que en un sistema en el que haya muy pocas especies químicas (por ejemplo 1000 átomos en un recipiente de 1 dm^3) no tiene sentido físico hablar de presión y temperatura. Las variables de estado dejan de ser "propiedades observables", en esas condiciones no se pueden medir.

En este Manual trabajaremos con el Primer y Segundo Principio de la Termodinámica. Dada la forma en que estos Principios están expresados son válidos únicamente para sistemas cerrados que además deben cumplir la condición de que cuando sufren un proceso, sus estados inicial y final deben ser estados de equilibrio. Se han desarrollado otros aspectos termodinámicos (que no analizaremos en este texto) para estudiar procesos que suceden en sistemas abiertos y/o que no están en estado de equilibrio.

El Primer Principio de la Termodinámica puede enunciarse de varias maneras, todas ellas equivalentes entre sí.

i : la energía no puede ser creada ni destruida, solamente puede transformarse de una forma en otra.
ii : la energía del universo es constante.
iii: cuando un sistema cerrado pasa de un estado inicial (de equilibrio) a un estado final (de equilibrio) la diferencia entre el calor absorbido por el sistema y el trabajo realizado por el mismo es una constante.

$$Q - W = \text{constante}$$

Q: simboliza el calor intercambiado con el medio ambiente.
W: simboliza el trabajo intercambiado con el medio ambiente.

Este último enunciado implica que en un sistema aislado, que no intercambia calor ni trabajo con su medio ambiente, existe una propiedad que permanece constante. Dicha propiedad, ya analizada en este Capítulo, es la energía interna del sistema y la simbolizamos U.

Un sistema en equilibrio tiene un valor único y determinado de energía interna, que depende principalmente de la temperatura. Supongamos tener un sistema cerrado que va a sufrir un proceso; en el estado inicial tiene un valor de energía interna U_i. Cuando el sistema sale del equilibrio, recibe o entrega energía en forma de calor y/o trabajo, llega a otro estado final en el que tiene otro valor de energía interna: U_f.

Entonces $\Delta U = U_f - U_i$
y también $\Delta U = Q - W$ 9.9

Si bien es imposible conocer los valores de U_i y de U_f, sí es posible medir los valores de calor y trabajo intercambiado entre un sistema cerrado y el medio ambiente. Estas medidas nos permiten conocer valores de variación de energía interna.

NOTA: 1) Es necesario establecer una convención de signos para el calor y el trabajo. En este Manual usaremos la siguiente convención:
$Q > 0$ el calor es absorbido por el sistema
$Q < 0$ el calor es cedido por el sistema
$W < 0$ el trabajo es realizado por el medio ambiente sobre el sistema.
$W > 0$ el trabajo es realizado por el sistema y entregado al medio ambiente.

2) En algunos textos la energía interna se simboliza con la letra E.

Analicemos los siguientes ejemplos:

Ejemplo 6:

a) Un sistema cerrado recibe del medio ambiente 30 kJ en forma de calor y realiza un trabajo igual a 50 kJ.
Calcular $\Delta U = Q - W = (30\text{ kJ}) - (+50\text{ kJ}) = -20\text{kJ}$
Como $\Delta U = U_f - U_i = -20$ k J, $U_i > U_f$ y por lo tanto ha disminuido la energía interna del sistema.

b) Otro sistema no intercambia energía en forma de calor con el medio ambiente, pero sí recibe del medio ambiente 20kJ en forma de trabajo.
Calcular ΔU del sistema

$$\Delta U = Q - W = 0 - (-80\text{kJ}) = 80\text{ kJ}$$

Como $\Delta U = U_f - U_i = +80$ kJ, $U_f > U_i$ y por lo tanto ha aumentado la energía interna del sistema.

Hemos afirmado que U (energía interna) es una propiedad del sistema que depende de su estado de equilibrio. A toda función termodinámica que se comporte de ese modo la llamaremos *función de estado.*

Ejemplo 7:

Supongamos tener 1,00 mol de un gas ideal, a 1,00 atmósfera de presión y ocupando un volumen de 48,0 dm^3. En ese estado de equilibrio, el gas tiene un valor de energía interna U_i. Mediante un proceso llevamos el gas hasta otro estado de equilibrio, cuyas variables de estado son presión 1,50 atmósferas, volumen 17,7 dm^3 y su valor de energía interna será U_f. ¿Habrá una única forma de hacerlo?

Ordenemos las variables de estado conocidas y mediante la ecuación de estado del gas ideal, calculemos la temperatura: $T = \frac{P.V}{n.R}$

$P_i = 1{,}00$ atm
$V_i = 48{,}0$ dm^3
$T_i = 585$ K

$P_f = 1{,}50$ atm
$V_f = 17{,}7$ dm^3
$T_f = 324$ K

La figura es un gráfico P – V y muestra los estados de equilibrio inicial (i) y final (f).

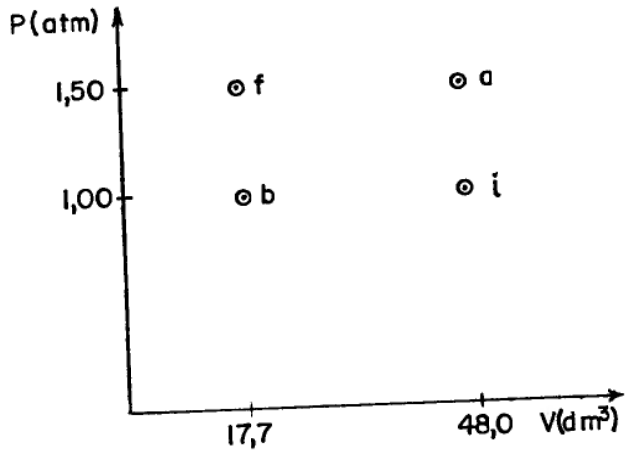


Figura 10.2

Recordemos que para un gas ideal monoatómico el valor de C_v = 12,5 J mol^{-1} grd^{-1} y el valor de C_p = 20,8 J mol^{-1} grd^{-1}.

Ahora analicemos diferentes procesos: (*a, b*), mediante los cuales podremos llevar el gas del estado inicial al estado final.

Proceso *a*: Hacemos una transformación a volumen constante (48,0 dm^3) hasta que el sistema alcance la presión 1,50 atm (punto a en figura . y luego variamos el volumen manteniendo la presión externa constante (1,50 atm).

Calculemos el trabajo intercambiado en la primera y en la segunda etapa. En la primera etapa el volumen se mantiene constante $\Delta V = 0$ y luego el trabajo $W = P_{ext.}\ \Delta V = 0$. En la segunda etapa el trabajo será:

$$W_{(proceso\ a)} = P_{ext}\ \Delta V = 1{,}50 \text{ atm } (17{,}7 - 48{,}0) \text{ dm}^3 = -45{,}4 \text{ atm dm3}$$

$$W_{(proceso\ a)} = -4{,}60 \text{ kJ}$$

¿Qué nos indica el hecho de que el valor numérico del trabajo calculado

sea un número negativo? De acuerdo a la convención utilizada significa que el trabajo ha sido realizado por el medio ambiente sobre el sistema.

Ahora calculemos el calor involucrado en este proceso. Dado que la primera etapa es a volumen constante el calor será calculado según la ecuación 10.7.

$$Q_v = n.C_v\ .\Delta T = n.C_v.(T_a - T_i)$$

$$T_a = \frac{P_a V_i}{n.R} = \frac{1{,}50 \text{ atm. } 48{,}0 \text{ dm}^3}{1{,}000 \text{ mol . } 0{,}082 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 878 \text{ K}$$

Entonces $Q_v = 1{,}00$ mol . 12,5 J grd^{-1} mol^{-1} . (878 – 585) grd = 3,66 kJ

Como la segunda etapa es a presión constante, calcularemos el calor según la ecuación 10.8.

$$Q_p = n.C_p.\Delta T = n.C_p.(T_f - T_a)$$
$$= 1{,}00 \text{ mol . } 20{,}8 \text{ J grd}^{-1} \text{ mol}^{-1} (324 - 878) \text{ grd} = -11{,}52 \text{ kJ}$$

El calor intercambiado en todo el proceso *a* será:

$$Q = (3{,}66 - 11{,}52) = -7{,}86 \text{ kJ}$$

¿Qué nos indica que el valor de la cantidad de calor sea un número negativo? Nos indica que el sistema ha cedido calor al medio ambiente.

Aplicando el Primer Principio de la Termodinámica calculemos ΔU.

$$\Delta U = Q - W = -7{,}86 - (-4{,}60) = -3{,}26 \text{ kJ}$$

Proceso *b*: Realizaremos primero una transformación a presión externa constante (1,00 atm) hasta llegar al volumen de 17,7 dm^3 (punto b en figura 10.2)y luego, manteniendo este volumen constante, variamos la presión hasta llegar a 1,50 atm.

Calculemos el trabajo intercambiado en las 2 etapas. En la primera etapa, a presión externa constante:

$$W = P_{ext}\ .\ \Delta V = P_{ext}\ (V_b - V_f) = 1{,}00 \text{ atm.}(17{,}7 - 48{,}0) \text{ dm}^3$$

$$W = -30{,}3 \text{ atm dm}^3$$

$$W = -3{,}07 \text{ kJ}$$

En la segunda etapa, como no hay variación de volumen, el trabajo es cero. El trabajo total del proceso *b* es W = 3,07 kJ

Calculemos el calor intercambiado durante este proceso. En la primera etapa será:

$$Q_p = n.C_p.\Delta T = n.C_p.(T_b - T_i)$$

La temperatura T_b la obtenemos según:

$$T_b = \frac{P_b \cdot V_f}{n \cdot R} = \frac{1{,}00 \text{ atm} \cdot 17{,}7 \text{ dm}^3}{1{,}00 \text{ mol} \cdot 0{,}082 \text{ atm dm}^3 \text{ grd}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 216 \text{ K}$$

Luego: $Q_p = 1{,}00 \text{ mol} \cdot 20{,}8 \text{ J grd}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (216-585) \text{ grd}$

$$Q_p = -7{,}68 \text{ kJ}$$

En la segunda etapa el calor será:

$$Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T = n \cdot C_v \cdot (T_f - T_b)$$

$$= 1{,}00 \text{ mol} \cdot 12{,}5 \text{ J grd}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (324 - 216) \text{ grd} = 1{,}35 \text{ kJ}$$

El calor intercambiado en las 2 etapas será:

$$Q = -7{,}68 + 1{,}35 = -6{,}33 \text{ kJ}$$

Calculemos la variación de energía interna para el proceso *b*.

$$\Delta U = -6{,}33 - (-3{,}07) = -3{,}26 \text{ kJ}$$

Ordenemos en una Tabla los valores de ΔU, Q y W obtenidos:

	Q(kJ)	W(kJ)	ΔU(kJ)
Proceso *a*	−7,86	−4,60	−3,26
Proceso *b*	−6,33	−3,07	−3,26

Observamos que los valores de ΔU coinciden (−3,26 kJ), pero los valores de Q y W difieren, según cuál sea el camino recorrido para ir del mismo estado inicial al mismo estado final. El cálculo de ΔU, Q y W para cualquier otro camino llevaría a conclusiones similares.

¿Por qué ΔU no depende del camino elegido?

ΔU no depende del camino elegido, pues la energía interna del estado inicial depende únicamente de las variables de estado y lo mismo sucede con la energía interna del estado final. Esta es la razón por la cual decimos que U *es una función de estado*, cuyo valor sólo depende del estado en que se encuentra y no de su historia previa. En otras palabras, no nos interesa cómo llegó a ese estado.

¿Calor y trabajo son funciones de estado? Como hemos calculado en el ejemplo 7, los valores de calor y trabajo dependen del camino y por consiguiente *no son funciones de estado.*

10.5 *Entalpía*

Si reordenamos la ecuación que expresa el Primer Principio de la Termodinámica, resulta:

$$Q = \Delta U + W$$

Esta ecuación nos permite ahora formular la definición de calor que habíamos expresado anteriormente. Calor es cualquier clase de energía intercambiada entre el sistema y el medio ambiente que no puede expresarse como trabajo mecánico.

Analicemos cómo queda expresado el calor cuando se realiza un proceso a volumen constante. Para estos procesos, el trabajo de expansión es cero ($W = 0$), entonces

$$Q_v = \Delta U$$

Por lo tanto, la variación de energía interna en un sistema en el que se produce un proceso a volumen constante es igual al calor intercambiado entre el sistema y el medio ambiente.

Existen aparatos llamados calorímetros que permiten medir el calor en esas condiciones (volumen constante).

Sin embargo hay muchos procesos o reacciones que se producen a presión constante, especialmente a presión atmosférica. Para estos procesos no tiene sentido el cálculo de Q_v. Estos procesos se producen con variación de volumen, entonces el término W no se puede eliminar y por ello surge la necesidad de definir una nueva función de estado, llamada entalpía, simbolizada con la letra H, que luego relacionaremos con el calor intercambiado a presión constante.

Se define:

$$H = U + P \cdot V$$

Tanto en el estado inicial como en el final, las variables de estado P y V tendrán un valor único, así como también la función de estado U. Por lo tanto, la función entalpía cumple con las condiciones requeridas para ser función de estado.

¿Qué sucederá si queremos calcular la variación de entalpía ΔH de un proceso?

Observemos:

$$H_f = U_f + (P_f \cdot V_f)$$
$$H_i = U_i + (P_i \cdot V_i)$$

Entonces $\Delta H = H_f - H_i = (U_f - U_i) + (P_f \cdot V_f - P_i \cdot V_i)$ 10.16

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P \cdot V)$$

Analicemos cómo se expresará ΔH para un proceso a presión constante ($P_f = P_i$). Será, según la ecuación 10.10

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f - U_i) + P.(V_f - V_i)$$

$$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V$$

Esta ecuación es válida sólo a presión constante.

En un proceso a presión constante, las presiones inicial y final serán iguales y a la vez coinciden con la presión externa. Entonces:

$$W = P_{ext} \cdot \Delta V = P \cdot \Delta V$$

siendo P la presión del sistema

y $$\Delta H = \Delta U + P.\Delta V = Q_p - P.\Delta V + P.\Delta V = Q_p$$

o sea $$Q_p = \Delta H = (H_f - H_i)$$

Esta ecuación nos dice que el calor intercambiado en un proceso que se produce a presión constante es igual a la diferencia de entalpía entre el estado final y el estado inicial.

NOTA: Existen procesos en los que la presión varía y para los cuales también puede calcularse el valor de ΔH, pero en esos casos dicho valor no es igual al calor intercambiado durante el proceso.

Antes de proseguir, podemos preguntarnos si fue realmente necesario introducir dos funciones de estado. La respuesta es que para los procesos más comunes, aquellos realizados a presión ambiente, con una única medida, que es la del calor intercambiado (Q_p), queda totalmente caracterizado desde un punto de vista termodinámico el cambio sufrido por el sistema. Si quisiéramos caracterizar los cambios ocurridos en cualquier sistema a través de ΔU, tendríamos que medir el calor intercambiado y el trabajo realizado por o sobre el sistema o bien trabajar a volumen constante y medir el calor intercambiado (Q_v).

¿Cuáles son las variables que influyen sobre ΔH?

a) Mediante las ecuaciones 10.4 y 10.6, vimos que el calor intercambiado es función de la masa. Si la ecuación 10.8 nos dice que

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

y además

$$Q_p = \Delta H$$

entonces

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T \qquad 10.11$$

por consiguiente el valor de ΔH varía según la masa que constituye el sistema.

b) Según la ecuación 10.11, ΔH depende de C_p. Recordemos además que el calor específico (C_e) y la capacidad calorífica molar a presión constante (C_p) están relacionados por $C_p = C_e \cdot M$. Entonces, si C_e depende de la temperatura según vimos en la tabla 10.I, C_p dependerá de la temperatura y por consiguiente ΔH también.

c) La C_p del agua líquida a 0°C es 75,92 J grd^{-1} mol^{-1}. La C_p del agua sólida (hielo) a 0°C es 37,08 J grd^{-1} mol^{-1}. Observemos que a la misma temperatura y presión, el valor de C_p de una sustancia depende del estado de agregación. Luego ΔH depende también del estado de agregación de las sustancias intervinientes.

Se ha determinado experimentalmente que, aun para sistemas al estado gaseoso, la influencia de la variación de la presión en el valor de ΔH es muy pequeña y se considera despreciable. Se informa el valor de la presión, generalmente 1 atmósfera, ya que este valor, juntamente con la temperatura, nos permitirá conocer el estado de agregación de las sustancias del sistema.

Resumiendo: ΔH depende de la masa del sistema, del estado de agregación de las sustancias constituyentes del mismo, de la presión y de la temperatura.

Cálculo de variación de entalpía para diferentes procesos

a) Analizaremos los casos en que el único cambio que se produce en el sistema es una variación de temperatura.
La ecuación

$$\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

nos permitirá efectuar esos cálculos.

Recordemos las condiciones de validez de esta ecuación: presión constante y el valor de C_p constante en el rango de temperaturas en que se trabaja.

Ejemplo 8:

Supongamos tener un sistema formado por 54,0 g de agua a 25,0°C y 1,00 atmósfera. Calcular el ΔH a presión constante que se produce cuando dicho sistema se calienta hasta 100°C.

$C_{p\,H_2O} = 75{,}2$ J mol^{-1} grd^{-1} ; $M_{H_2O} = 18{,}0$ g mol^{-1}

Debemos calcular $n = 54,0\ g/18,0\ g\ mol^{-1} = 3,00\ mol$
Entonces

$$\Delta H = 3,00\ mol\ .\ 75,2\ J\ mol^{-1}\ grd^{-1}\ .\ (373 - 298)\ grd = 16,9\ kJ$$

b) Ahora consideraremos aquellos procesos en los que, por intercambio de calor entre el sistema y el medio ambiente, se produce un cambio de fase dentro del sistema sin producirse modificación en la temperatura.

Supongamos tener un sistema con una sustancia líquida. Trabajamos a presión constante y vamos entregando calor al sistema; la sustancia líquida se calentará y aumentará su temperatura hasta llegar a su punto de ebullición. Entonces, la temperatura se mantendrá constante a pesar de que se continúe entregando calor durante todo el proceso de ebullición. Recién entonces, si seguimos entregando calor al sistema ahora gaseoso, éste seguirá aumentando la temperatura.

La variación de entalpía que sufre la sustancia mientras pasa del estado líquido al de vapor se llama ΔH de vaporización. Para cada proceso de cambio de fase: fusión, sublimación, etc., existe una variación de entalpía que lleva su nombre, ΔH fusión, ΔH sublimación, etcétera.

Por ser H una propiedad extensiva, los valores de ΔH se tabulan en unidades de energía mol^{-1}, por ejemplo $J\ mol^{-1}$.

Ejemplo 9:

Sigamos trabajando con los 3,00 moles de agua del ejemplo anterior que habíamos calentado desde 25,0°C hasta 100°C. Calculemos ahora el ΔH del proceso de llevar los 3,00 moles de agua a 25,0°C y 1 atm a 150°C y 1 atm. Necesitamos los siguientes datos:

ΔH vaporización del agua (100°C, 1 atm) $= 40,7\ kJ\ mol^{-1}$

$C_p(H_2O\ vapor) = 2,03\ J\ grd^{-1}\ mol^{-1}$

Supongamos que el proceso lo realizamos en 3 etapas.

La primera etapa consiste en llevar el agua líquida desde 25,0°C hasta 100°C.

$$H_2O\ (liq,\ 25,0°C,\ 1\ atm) \longrightarrow H_2O\ (liq,\ 100°C,\ 1\ atm)$$

El $\Delta H = 16,9\ kJ$ fue calculado en el ejemplo 8.

La segunda etapa consiste en pasar el agua líquida a agua vapor

$$H_2O\ (liq,\ 100°C,\ 1\ atm) \longrightarrow H_2O\ (g,\ 100°C,\ 1\ atm)$$

Si para evaporar 1,00 mol de agua se necesitan 40,7 kJ, para evaporar 3,00 moles de agua se necesitarán

$$\Delta H_{vap} = 3,00\ moles\ .\ 40,7\ kJ\ mol^{-1} = 122\ kJ$$

La tercera etapa consiste en calentar los 3,00 moles de agua vapor desde 100°C hasta 150°C.

$$H_2O\ (g,\ 100°C,\ 1\ atm) \longrightarrow H_2O\ (g,\ 150°C,\ 1\ atm)$$

$$\Delta H = 3,00\ mol\ .\ 2,03\ J\ grd^{-1}\ mol^{-1}.(423 - 373)\ grd = 304\ J$$

Como H es función de estado, el ΔH de todo el proceso será:

$$\Delta H_{1^a\ etapa} + \Delta H_{2^a\ etapa} + \Delta H_{3^a\ etapa} = 16,9\ kJ + 122\ kJ + 0,304\ kJ = 139\ kJ$$

10.6 *Termoquímica*

Como habíamos dicho al principio de este capítulo, Termoquímica es un capítulo dentro de la Termodinámica, que estudia específicamente la absorción y liberación del calor que acompaña a una reacción química.

Cuando se produce una reacción química se rompen uniones intramoleculares e intermoleculares de los reactivos y se forman otras uniones inter y/o intramoleculares de los productos. Se produce una variación en la energía potencial química del sistema, que provoca un intercambio de energía en forma de calor, con el medio.

Llamaremos *calor de reacción* a la cantidad de calor liberada o absorbida por el sistema, cuando los reactivos a presión P y temperatura T se transforman en productos a presión P y temperatura T. De acuerdo a lo que vimos anteriormente, si la reacción ocurre a presión constante, el calor involucrado es igual a la variación de entalpía.

Una ecuación termoquímica es una ecuación química en la que además de respetarse sus coeficientes estequiométricos, se indica el estado de agregación de los reactivos y de los productos y a continuación se escribe el valor de ΔH involucrado, aclarando la temperatura y la presión del sistema.

La reacción

$$C\ (s) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) \quad \Delta H_{(298\ K,\ 1\ atm)} = -394\ kJ$$

nos dice que cuando reaccionan 1 mol de C sólido con 1 mol de O_2 gaseoso para dar 1 mol de CO_2 gaseoso, a 25°C y 1 atmósfera, el sistema libera 394 kJ en forma de calor. De esta manera, la reacción queda completamente aclarada desde el punto de vista de la masa y desde el punto de vista de la variación de energía.

Ya analizamos cuáles son las variables que influyen sobre ΔH. Una de ellas es el estado de agregación. Si consideramos la reacción

$$2\ C\ (s) + 1/2\ O_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \longrightarrow C_2H_5OH\ (?)$$

a la misma presión y temperatura, el valor de ΔH será diferente si el producto etanol aparece al estado líquido o al estado gaseoso.

Debido a estas razones y para poder intercambiar información y tabular valores, los químicos se han puesto de acuerdo en que los ΔH deben referirse a reacciones en las que los compuestos estén en ciertos estados, llamados estados tipo.

Por convención se han elegido algunos estados tipo. Estos son:

a) estado tipo de una sustancia sólida: es la forma más estable a 1 atmósfera de presión y a una temperatura dada.
b) estado tipo de una sustancia líquida: es la forma más estable a 1 atmósfera de presión y a una temperatura dada.
c) estado tipo de una sustancia gaseosa: es la forma más estable a 1 atmósfera de presión y a una temperatura dada.

Es habitual que la temperatura sea 25°C.

A 1 atmósfera y a 25°C, hay casos en que un sólido puede tener 2 formas estables, por ejemplo carbono grafito y carbono diamante. El carbono grafito es la forma más estable. Como ejemplo de forma estable de sustancias líquidas a 25°C y a 1 atmósfera citaremos al Br_2 o al Hg. Como ejemplo de forma estable de una sustancia gaseosa citaremos al H_2.

Se dice entonces que los ΔH tipo, simbolizados por ΔH°, corresponden a cambios de entalpía de reacciones químicas, en las que los productos y los reactivos se encuentran en sus estados tipo.

Ahora analizaremos algunos ejemplos de diferentes casos de calor de reacción.

Calor de formación

Se llama calor de formación al calor intercambiado a presión constante con el medio ambiente, cuando la reacción que se produce es la formación de un compuesto a partir exclusivamente de las sustancias simples.

Cuando todas las sustancias intervinientes están en su estado tipo, y la reacción se produce a presión constante, el calor de formación tipo es igual a la entalpía de formación tipo de compuesto (ΔH_f°). El valor de ΔH_f° se tabula en unidades de energía mol^{-1}, por ejemplo J mol^{-1}.

La siguiente tabla muestra valores de ΔH_f° para diferentes compuestos:

Tabla 10.III

ΔH_f°, a 25°C y 1 atm, expresados en kJ mol^{-1}

HCl (g)	−92,3	CH_4 (g) metano	−74,9
HI (g)	24,7	C_2H_6 (g) etano	−84,7
H_2O (g)	−242	C_3H_8 (g) propano	−104
H_2O (l)	−286	C_4H_{10} (g) butano	−125
NH_3 (g)	−46,1	C_2H_2 (g) acetileno	227
CO (g)	−111	C_6H_6 (l) benceno	49,0
CO_2 (g)	−394	C_2H_5OH (l) etanol	−278
NO (g)	90,4	C_2H_5OH (g) etanol	−236
N_2O (g)	82,4	$CO(NH_2)_2$ (s) urea	−332
CuO (s)	−161	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s) sacarosa	−2231

En la tabla observamos que el valor de ΔH_f° para el agua líquida es -286 kJ mol^{-1}. La ecuación termoquímica que le corresponde es

$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \longrightarrow H_2O\,(l) \quad \Delta H_f^\circ = 286\ kJ\ mol^{-1}$$

El H_2, el O_2 y el H_2O aparecen en sus estados estables a 1 atmósfera y 25°C. El dato de kJ mol^{-1} se refiere al mol de agua formado.

NOTA: Ya vimos que es imposible conocer el valor de una función termodinámica (U,H) y que únicamente es posible conocer el valor de la variación de una función (ΔU, ΔH). Entonces es necesario elegir algún estado arbitrario como estado cuyo valor de entalpía sea igual a cero. Se ha convenido en darle arbitrariamente el valor cero a la entalpía de las sustancias elementales en sus estados tipo.

Calor de combustión

Los compuestos químicos que están formados por C, H o C, H y O reaccionan en presencia de suficiente O_2 dando como productos de reacción CO_2 y H_2O. Estas reacciones se llaman reacciones de combustión completa y son todas exotérmicas. El calor que se libera cuando la sustancia reacciona con suficiente cantidad de O_2, estando todas las sustancias intervinientes a 25°C y 1 atmósfera de presión, se denomina entalpía de combustión. Se simboliza ΔH_c.

La ecuación termoquímica que expresa la combustión del etano es:

$$C_2H_6(g) + 7/2\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O\ (l)\ \Delta H_c^\circ = -1560\ kJ\ mol^{-1}$$

Esta ecuación nos indica que cuando 1 mol de etano gaseoso a 25°C y 1 atmósfera reacciona con suficiente cantidad de O_2 gaseoso, se forman CO_2 gaseoso y H_2O líquida y además se liberan 1560 kJ en forma de calor.

La tabla 10.IV muestra valores de calor de combustión de algunas sustancias.

Tabla 10.IV

Calores de combustión ΔH_c, a 25° y 1 atm, expresados en kJ mol^{-1}

CH_4 (g) metano	−881
C_2H_6 (g) etano	−1540
C_3H_8 (g) propano	−2200
C_6H_6 (l) benceno	−3268
C_2H_5OH (l) etanol	−1370
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s) sacarosa	−5644

Leyes termoquímicas

Dada una determinada reacción química

$$A + B \longrightarrow L + M$$

que al producirse libere calor, es decir que sea exotérmica, para que la reacción inversa se produzca, habrá que suministrar calor. Este hecho experimental queda expresado en la ley de Lavoisier y Laplace. Hacia 1780 estos científicos establecieron la ley que lleva su nombre y que dice: La cantidad de calor que se debe suministrar a un compuesto para descomponerlo en sustancias elementales, es igual al calor que se libera cuando la misma cantidad de compuesto se forma a partir de las sustancias elementales.

En una forma más general se puede afirmar que si una reacción química que se produce en determinado sentido va acompañada de un cambio térmico de determinado valor y signo, la reacción química inversa irá acompañada de un cambio térmico de igual valor y signo opuesto.

Por ejemplo, la reacción de formación del metano a 25°C y 1 atmósfera, libera calor y viene expresada por la ecuación:

$$C\ (s) + 2\ H_2\ (g) \longrightarrow CH_4\ (g)\ \Delta H_f^\circ = -74{,}9\ kJ$$

entonces la reacción de descomposición será:

$$CH_4\ (g) \longrightarrow C\ (s) + 2\ H_2\ (g)\ \Delta H^\circ = +74{,}9\ kJ$$

e irá acompañada por la absorción de 74,9 kJ de calor.

Años más tarde (1840), G. Hess empíricamente encontró otra ley termoquímica que se denomina *ley de Hess* o también ley de la suma constante de calores. Esta ley dice que el cambio térmico que se produce cuando tiene lugar una reacción química dada es el mismo si dicha reacción se produce en una sola etapa o en varias etapas.

Analicemos el siguiente ejemplo.

Ejemplo 10:

Se ha determinado experimentalmente que a 25°C el ΔH de vaporización del etanol es 42 kJ mol^{-1}.

La ecuación termoquímica para este proceso es:

$$C_2H_5OH\ (l) \rightarrow C_2H_5OH\ (g)\quad \Delta H_{vap} = +42\ kJ\ mol^{-1}$$

Para este proceso, mientras se mantengan los mismos valores de las variables de estado presión y temperatura, el valor de ΔH será único e independiente del camino que se siga para llevarlo a cabo, es decir independiente de que para realizarlo lo hagamos en forma directa o pasando por otros estados intermedios.

Controlemos si lo manifestado es cierto. De la tabla 10 III obtenemos los valores de calor de formación a 25°C del etanol al estado líquido y al estado vapor. Las correspondientes ecuaciones termoquímicas son:

$$2\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \longrightarrow C_2H_5OH\ (g)\ \Delta H_f^\circ = -236\ kJ\ mol^{-1}$$

$$2\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) \longrightarrow C_2H_5OH\ (l)\quad \Delta H_f^\circ = -278\ kJ\ mol^{-1}$$

Veamos qué sucede si trabajamos con las 2 ecuaciones, invirtiendo la segunda (ley de Lavoisier-Laplace) y sumando las ecuaciones en la forma en que ahora están escritas.

$$2\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) \longrightarrow C_2H_5OH\ (g) \qquad \Delta H_1$$

$$C_2H_5OH\ (l) \longrightarrow 2\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) \qquad \Delta H_2$$

$$C_2H_5OH\ (l) \longrightarrow C_2H_5OH\ (g) \qquad \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^\circ = -236\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H^\circ = +278\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{vap} = 42\ kJ\ mol^{-1}$$

Vemos que podemos eliminar los términos en los que aparecen las sustancias simples, ya que figuran a la vez en igual cantidad de moles como reactivos y como productos de la reacción, entonces para el proceso de vaporización de 1 mol de etanol se absorberán 42 kJ de calor, que es el dato que se había informado anteriormente.

Otra manera de visualizar la ley de Hess es mediante la representación de ciclos.

La figura 9.3 muestra un proceso que llevaremos a cabo en 3 etapas y que será un ciclo, pues los estados inicial y final del proceso son el mismo estado. Todo el ciclo se llevará a cabo a presión y temperatura constante.

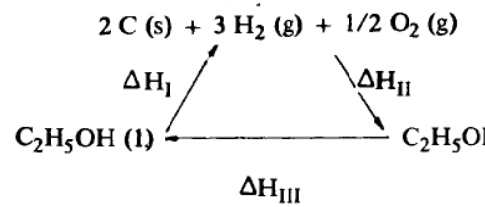


Figura 10.3

En la primera etapa del ciclo descompondremos 1 mol de etanol líquido en sustancias simples. Esta etapa se llevará a cabo con un valor de variación de entalpía ΔH_I. En la segunda etapa haremos reaccionar las sustancias simples para que se forme 1 mol de etanol gaseoso; esta etapa se llevará a cabo con una variación de entalpía ΔH_{II}. La tercera etapa consistirá en licuar 1 mol de etanol gaseoso y pasarlo al estado líquido (estado

inicial). Esta tercera etapa se llevará a cabo con una variación de entalpía ΔH_{III}.

Aplicando la ley de Hess diremos:

$$\Delta H_{total} = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III}$$

pero $\Delta H_{total} = H_f - H_i = 0$ por ser el proceso un ciclo en el que el estado final coincide con el inicial.

$$\Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} = 0 \quad \text{o sea } \Delta H_I + \Delta H_{II} = -\Delta H_{III}$$

Los valores que habíamos encontrado en tablas para

$$\Delta H_I = -(\Delta H_f^\circ) = -(-278 \text{ kJ mol}^{-1}) = 278 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{II} = \Delta H_f^\circ = -236 \text{ kJ mol}^{-1}$$

reemplazando:

$$\Delta H_I + \Delta H_{II} = (278) + (-236) = +42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{entonces } \Delta H_{III} = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El proceso de licuar 1 mol de etanol gaseoso se produce con una liberación de 42 kJ en forma de calor. Acorde con la ley de Lavoisier-Laplace, el proceso de vaporización de 1 mol de etanol líquido va acompañado con una absorción de 42 kJ de calor.

Vemos que la ley de Lavoisier-Laplace y la ley de Hess,que fueron leyes obtenidas experimentalmente, confirman el hecho de que H es una función de estado.

Ahora, aplicando todos los conocimientos adquiridos, resolveremos algunos ejemplos.

Experimentalmente es factible medir ΔH_f° de sustancias sencillas como CO_2 y H_2O. También es relativamente sencillo medir calores de combustión. Aplicando la ley de Hess es posible conocer, a través de cálculos, los valores de calor de formación de sustancias, evitando medirlas experimentalmente.

Ejemplo 11:

Conociendo los siguientes valores de ΔH_f°

ΔH_f° del CO_2 (g) $= -394$ kJ mol^{-1}
ΔH_f° del H_2O (l) $= -286$ kJ mol^{-1}
ΔH_c° del C_6H_6 (1) $= -3268$ kJ mol^{-1}

calcular el ΔH_f° (entalpía tipo de formación) del C_6H_6 (1)

Tendremos que ordenar y multiplicar por coeficientes adecuados las ecuaciones termoquímicas de tal forma que al sumarlas obtengamos la buscada.

$$6\,C\,(s) + 6\,O_2\,(g) \rightarrow 6\,CO_2\,(g)$$

$$3\,H_2\,(g) + 3/2\,O_2\,(g) \rightarrow 3\,H_2O\,(1)$$

$$6\,CO_2 + 3\,H_2O\,(1) \rightarrow C_6H_6\,(1) + 15/2\,O_2\,(g)$$

$$6\,C\,(s) + 3\,H_2\,(g) \rightarrow C_6H_6\,(1)$$

Para la primera reacción será $\Delta H = (-394) \cdot 6 = -2364$ kJ
Para la segunda reacción será $\Delta H = (-286) \cdot 3 = -858$ kJ
Para la tercera reacción será $\Delta H = +3268$ kJ
Para la reacción buscada será:

$$\Delta H = (-2364) + (-858) + (3268) = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Éste es el resultado ya que se formó 1 mol de C_6H_6 (1)

Sabiendo que para CO_2(g), $\Delta H_f^\circ = -349$ kJ mol^{-1}, para H_2O (1) $\Delta H_f^\circ = 286$ kJ mol^{-1} y que el valor de ΔH° combustión de la sacarosa es de -5644 kJ mol^{-1}, calcular el DH_f° para la sacarosa.

La reacción de formación de la sacarosa queda expresada por la ecuación

$$12\,C\,(s) + 11H_2\,(g) + 11/2\,O_2\,(g) \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11}\,(s)$$

Las reacciones de formación para 12 moles de CO_2 (g) y 11 moles de H_2O (1) quedan expresadas por las ecuaciones

$$12\,C\,(s) + 12\,O_2\,(g) \rightarrow 12\,CO_2\,(g)\ \Delta H = 12\Delta H_f^\circ$$

$$11\,H_2\,(g) + 11/2\,O_2\,(g) \rightarrow 11H_2O(1)\ \Delta H = 11\ \Delta H_f^\circ$$

Si le sumamos la ecuación inversa a la de combustión de la sacarosa

$$11\,H_2O\,(1) + 12\,CO_2\,(g) \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11}\,(s) + 12\,O_2\,(g)$$

obtenemos la reacción de formación de la sacarosa
Para la primera ecuación será $\Delta H_1 = -394 \cdot 12 = -4728$ kJ
Para la segunda ecuación será $\Delta H_2 = -286 \cdot 11 = -3146$ kJ
Para la tercera ecuación será $\Delta H_3 = +5644$ kJ
Por lo tanto $\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -2230$ kJ
y como se forma 1 mol de sacarosa entonces

ΔH_f° ($C_{12}H_{22}O_{11}$ (s)) $= -2230$ kJ mol^{-1}

10.7 *Segundo Principio de la Termodinámica*

Antes de hacer referencia al Segundo Principio de la Termodinámica haremos un poco de historia.

La Termodinámica surge hacia fines del siglo XVIII como consecuencia de la invención de la máquina de vapor, invención realizada por James Watt en 1769. La máquina de vapor es un cilindro lleno con agua y cerrado con un pistón que puede subir y bajar. Al calentarse el agua, parte de ella se transforma en vapor, obligando al pistón a subir. Si el pistón sube, es capaz de subir una pesa y ya vimos que subir una pesa es aumentar su energía potencial. También sabemos que esa pesa, que ha aumentado su energía potencial, es capaz de realizar trabajo. Por lo tanto, la máquina de vapor es una máquina capaz de transformar calor en trabajo.

Hasta la aparición de la máquina de vapor, para levantar pesas, transportar objetos (realizar trabajo), era necesario utilizar la energía proveniente de los seres vivos: personas o animales dirigidos por personas, o bien valerse de fenómenos naturales como el viento o el movimiento del agua en ríos y mares. La máquina de vapor realiza trabajo quemando combustible: carbón, leña. Este hecho genera la Revolución Industrial y marca un hito en la historia de la humanidad. La Revolución Industrial tiene enormes implicancias económicas y hasta filosóficas.

El Primer Principio de la Termodinámica relaciona calor, trabajo y energía interna, pero no aclara si es posible que todo el calor absorbido sea transformado en trabajo.

Numerosos experimentos realizados con la máquina de vapor demostraron que el calor absorbido no es totalmente transformable en trabajo; por lo tanto resultó imprescindible conocer su rendimiento.

Se define rendimiento de una máquina térmica

$$\eta = \frac{\text{W realizado}}{\text{Q absorbido}} \cdot 100$$

a la relación entre el trabajo realizado y el calor absorbido por la máquina, expresándolo en forma porcentual.

La figura 10.4 muestra cómo la máquina de vapor trabaja absorbiendo una cantidad de calor (Q_a), realizando trabajo (W). Indefectiblemente al realizar un ciclo, la máquina tiene que ceder una parte del calor (Q_c) al medio ambiente. Este calor cedido (Q_c) es irrecuperable y, por lo tanto, el trabajo realizado será menor que el calor absorbido y el rendimiento será siempre menor que 100.

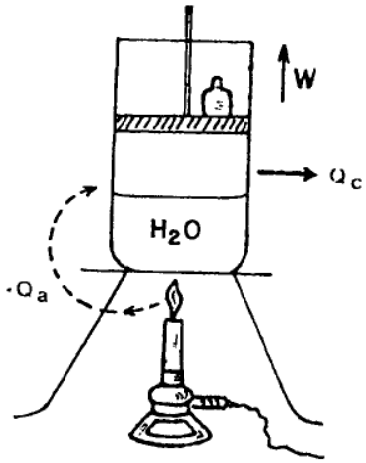


Figura 10.4

Dijimos que resultó imprescindible conocer el rendimiento de la máquina. ¿Por qué? El "industrial" del siglo pasado necesitó saber en cuánto podía mejorar una máquina de vapor para aumentar su rendimiento. Aumentar el rendimiento era aumentar la cantidad de trabajo producida para una misma cantidad de calor entregada.

Los estudios teóricos de Sadi Carnot (1824) avalaron que era imposible transformar todo el calor en trabajo, es decir que no se podía fabricar una máquina cuyo rendimiento fuese de 100° o.

Experimentos realizados por Joule hacia 1850 le permitieron determinar el equivalente mecánico del calor. Agitando una masa de agua con una paleta, encontró que por cada joule de trabajo entregado se producían 0,241 calorías. Conocemos el equivalente mecánico del calor, pues si se entrega trabajo a un sistema, éste puede transformarlo todo en calor. Pero, por lo visto anteriormente, el calor absorbido no puede transformarse totalmente en trabajo, entonces no podremos nunca determinar un "equivalente calórico del trabajo".

A medida que los científicos proseguían los estudios, se vieron enfrentados con la necesidad de definir una nueva función termodinámica: entropía, simbolizada S.

El Segundo Principio de la Termodinámica se ha expresado de diferentes maneras. Nosotros nos referiremos al enunciado expresado por Clausius (1864).

"La energía del universo es constante" (Primer Principio) "y la entropía del universo tiende hacia un máximo" (Segundo Principio).

Deseamos destacar que el enunciado del Segundo Principio se refiere al ΔS del universo, y $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{medio ambiente}}$

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0$$

No es sencillo transmitir una imagen física de entropía. La definición de ΔS requiere conocimientos de Matemática que exceden el nivel de este

Manual. Intentaremos explicar los conceptos utilizando más adelante ejemplos que faciliten su comprensión.

Diremos que cuando una máquina de vapor realiza un ciclo y se ha producido un ΔS universo > 0, dicho ΔS universo mide la pérdida de capacidad de realizar trabajo que ha sufrido el universo. Por ello ΔS universo está de alguna manera relacionado a la energía perdida en forma de calor (Q_c) que es energía no recuperable.

Destacamos que ΔS puede expresarse en unidades entrópicas, siendo 1 u.e. = 1 cal K^{-1} mol^{-1}, o bien en joule K^{-1} mol^{-1}.

Todo el desarrollo teórico experimental de la Termodinámica fue utilizado por físicos y químicos para poder predecir la factibilidad de cualquier proceso. Encontraron que ΔS del universo podía ser utilizado como criterio de espontaneidad. Dicho criterio establece que cuando se produce un proceso espontáneo el ΔS del universo es > 0.

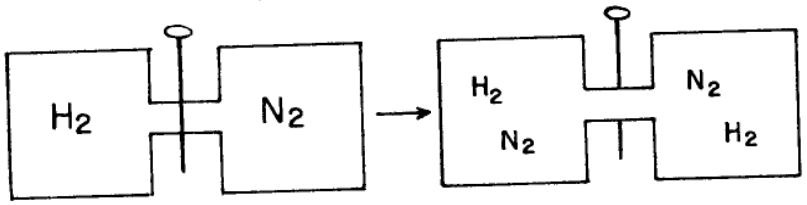
Diremos también que un proceso natural o espontáneo es un cambio que sucede en un sistema que se abandona a su suerte y que llega finalmente a algún estado de equilibrio.

Si hacemos una observación cuidadosa de los procesos físicos o químicos que suceden en nuestro planeta, concluiremos que todos ellos tienen lugar de acuerdo a un sentido determinado.

Veamos algunos ejemplos:

Ejemplo 13:

Tenemos 2 recipientes comunicados entre sí por una llave. Uno de ellos contiene H_2 y el otro N_2, ambos a la misma presión y temperatura.



Si abrimos la llave ambos gases se mezclarán y en el estado final, cada recipiente tendrá una mezcla homogénea de ambos gases.

¿Será posible que los gases mezclados se separen espontáneamente y cada uno de ellos pase a ocupar un único recipiente?

Ejemplo 14:

Disponemos de 2 vasos, uno contiene 20 g de agua a 0°C y el otro 20 g de agua a 10°C. Si mezclamos toda la masa de agua de ambos recipientes, en un termo, tendremos 40 g de agua a 5°C.

Si tenemos agua a 5°C, ¿será posible espontáneamente obtener agua a 0°C y agua a 10°C?

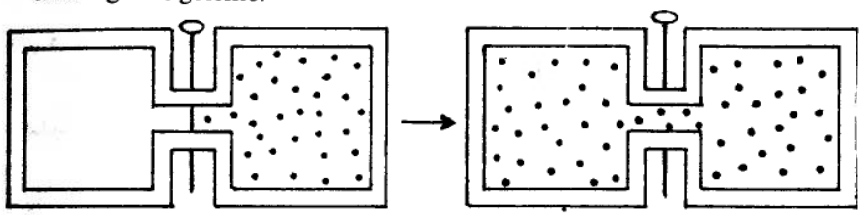
Nuestro sentido común nos indica que los procesos espontáneos de cada uno de los ejemplos son los que fueron descriptos en primer lugar.

Sin embargo, si aplicamos el Primer Principio de la Termodinámica a todos los procesos descriptos (directos e inversos) vemos que este Principio permite el cálculo de ΔU para cada uno de ellos, y no excluye en absoluto la posibilidad de que sucedan los procesos inversos.

Si hiciésemos el cálculo de ΔS universo para cada uno de los ejemplos anteriores encontraríamos que para los procesos descriptos en primer lugar el valor de ΔS universo sería > 0 y para los procesos inversos descriptos en segundo lugar el valor Δ S universo sería < 0. La Termodinámica concuerda con nuestro sentido común.

Antes de seguir adelante intentemos analizar la variación de entropía desde otro punto de vista.

Veamos que es lo que sucede cuando un gas ideal se expande en el vacío, en un sistema constituido por 2 recipientes aislados, como se observa en la figura siguiente.

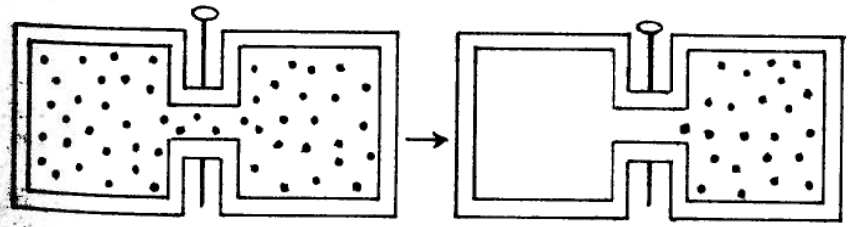


ESTADO INICIAL ESTADO FINAL

Uno de los recipientes tiene una masa de gas a determinada presión y temperatura, mientras que el otro está vacío. Al abrirse la llave el gas se expande ocupando el volumen total. Se verifica que la temperatura se mantiene constante.

El proceso fue espontáneo, ahora preguntémonos ¿cuál de los 2 estados es el más ordenado?

La pregunta es difícil de contestar. Para intentar hacerlo, imaginemos el proceso inverso.



ESTADO INICIAL ESTADO FINAL

El gas que ocupaba ambos recipientes pasa a ocupar uno solo. Nada nos prohibe imaginar que en un momento dado todas las moléculas del gas que ocupan el recipiente de la izquierda se muevan espontáneamente hacia el recipiente de la derecha y penetren y permanezcan en él. Pero es muy poco probable que este proceso imaginado suceda.

Entonces, el proceso de expansión de una zona de mayor presión a una zona de menor presión es un suceso espontáneo y muy probable que suceda. El proceso inverso no es espontáneo y es muy poco probable que suceda.

Busquemos ahora alguna relación entre probabilidad y orden.

Juguemos a los dados, por ejemplo, a la Generala. El juego consiste en agitar un cubilete con 5 dados y volcarlos. Hay varias distribuciones de dados que son premiadas, por ejemplo:

i: si todos los dados muestran el mismo número,
ii: si muestran una distribución de números seguidos,
iii: si muestran 4 números iguales y 1 diferente,
iv: si muestran 3 números iguales y otros 2 iguales entre sí y diferentes a los anteriores.

Para cumplimentar nuestro objetivo, relacionar probabilidad y orden, diremos que, cuando arrojamos los 5 dados
a) si aparecen los 5 números iguales, la distribución es ordenada,
b) si aparecen por lo menos 3 números iguales la distribución es medianamente ordenada,
c) cualquier otra distribución de números es desordenada.

Ahora supongamos que arrojamos los dados 10 veces y obtenemos las siguientes distribuciones

Tiro N°	Distribución	Ordenamiento de la distribución	Probabilidad de la distribución
1	3, 5, 1, 1, 4	desordenada	muy probable
2	4, 6, 1, 5, 2	desordenada	muy probable
3	6, 1, 2, 3, 6	desordenada	muy probable
4	3, 3, 3, 5, 5	medianamente ordenada	probabilidad intermedia
5	1, 2, 2, 4, 3	desordenada	muy probable
6	6, 6, 6, 6, 6	ordenada	muy poco probable
7	4, 4, 1, 5, 6	desordenada	muy probable
8	3, 3, 3, 4, 1	medianamente ordenada	probabilidad intermedia
9	5, 1, 2, 6, 3	desordenada	muy probable
10	6, 6, 1, 2, 4	desordenada	muy probable

Vemos que la mayor parte de las veces que echamos los dados las distribuciones son desordenadas. Entonces, las distribuciones más probables son las desordenadas (tiros 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10).

Las distribuciones de los tiros 4 y 8 muestran algún grado de orden, ya que en ellas hay por lo menos 3 números repetidos; son distribuciones menos probables que las anteriores y presentan un ordenamiento intermedio.

La distribución del tiro 6, en la que todos los números se repiten, es la distribución menos probable y la más ordenada.

Entonces, las distribuciones desordenadas son las más frecuentes y tienen gran probabilidad de aparecer, mientras que las distribuciones ordenadas son menos frecuentes y su probabilidad de aparición es mucho menor.

Volviendo al ejemplo de expansión de un gas en el vacío diremos que durante la expansión del gas (proceso espontáneo, muy probable) el gas se desordena. Para interpretar el proceso inverso, sin intervención de agentes externos (proceso no espontáneo, muy poco probable) diremos que el gas pasa de un estado desordenado a un estado más ordenado.

Resumiendo, todo proceso espontáneo se produce con aumento en el desorden y todo proceso espontáneo se produce con aumento de entropía en el universo.

Recordemos siempre que ΔS como criterio de espontaneidad nos servirá si observamos el universo. Puede suceder que espontáneamente un sistema se ordene, pero entonces el medio ambiente se ha desordenado.

¿Qué aplicación tiene el criterio de espontaneidad, ΔS universo > 0, a las reacciones químicas?

Habiendo ya analizado la relación que existe entre ΔS universo y orden/desorden será sencillo entender que habrá una variación de entropía en un sistema en el que se produce una reacción química, cuando al producirse la reacción ocurra un cambio en el número de átomos, moléculas o iones o cuando haya una variación en la complejidad de los sistemas involucrados.

Veamos la reacción:

$$2\ O_3\ (g) \longrightarrow 3\ O_2\ (g)$$

Esta ecuación nos dice que 2 moles de moléculas de ozono se descomponen para dar 3 moles de moléculas de oxígeno. Es decir el sistema se "desordena", el ΔS sistema > 0.

Efectuemos el mismo análisis con la reacción

$$C_6H_6\ (1) \longrightarrow 6\ C\ (s) + 3\ H_2\ (g)$$

Esta ecuación nos dice que cuando 1 mol de moléculas de C_6H_6 (benceno) líquido se descompone, se obtienen 6 moles de átomos de C sólido y 3 moles de moléculas de H_2 gaseoso. Esto nos indica que se ha producido un aumento en el "desorden" del sistema.

En cambio, veamos la reacción

$$C\ (s) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g)$$

La ecuación nos dice que cuando reaccionan 2 moles, uno de C y uno de O_2, aparece como producto 1 mol de CO_2. El sistema se ha ordenado y por lo tanto ΔS sistema < 0. El hecho de que ΔS sistema < 0 ¿implica que la reacción no es espontánea? No. La "trampa" de la pregunta está en considerar que ΔS sistema sirva como criterio de espontaneidad.

Para ésta y para todas las reacciones, si queremos predecir su espontaneidad debemos calcular ΔS universo.

Resumiendo lo visto hasta aquí, diremos que hemos encontrado un criterio de espontaneidad para procesos físicos y/o químicos y a través de ese criterio es posible decidir si un proceso es espontáneo o no, pero es un criterio incómodo, siempre tenemos que analizar qué sucede en el sistema y qué sucede en el medio ambiente. Resultaría mucho más cómodo tener algún criterio que nos permitiera conocer la espontaneidad de una reacción analizando solamente lo que sucede en el sistema.

10.8 *Energía libre*

Hacia fines del siglo XIX, Thomsen y Berthelot efectuaron un trabajo experimental de gran envergadura midiendo calores de reacción, convencidos de que las reacciones espontáneas eran únicamente las exotérmicas.

Esta aseveración es incorrecta, como lo demuestran algunas reacciones químicas o físicas endotérmicas que son espontáneas.

Por ejemplo, el I_2 y el Cl_2, reaccionan a 25°C y 1 atm, según

$$\tfrac{1}{2}\ I_2\ (g) + \tfrac{1}{2}\ Cl_2\ (g) \longrightarrow I\ Cl\ (g)$$

para dar cloruro de iodo. Esta reacción va acompañada de absorción de calor. Es decir $\Delta H > 0$.

Muchos procesos de disolución de sales en agua también van acompañados de valores de $\Delta H > 0$. Ejemplos: KCl, NH_4NO_3.

Uno de los factores que determinan el comportamiento de los sistemas es la tendencia a buscar la mínima energía posible, pero ése no es el único factor determinante de su comportamiento. Hay otro que es tan importante como el energético y es la tendencia a evolucionar hacia un estado de mayor desorden.

Recordemos que estábamos en la búsqueda de un criterio que pudiera predecir la espontaneidad de un proceso teniendo en cuenta exclusivamente las propiedades termodinámicas del sistema.

Tal criterio deberá tener en cuenta:

i: el aspecto energético a través de ΔH (factor entálpico)
ii: el aspecto orden/desorden a través de ΔS (factor entrópico)

Podemos decir que en todo proceso físico o químico, los sistemas tienden a una situación de energía mínima y de desorden máximo. Si ambas tendencias van en el mismo sentido o sea:

ΔH sistema $= (H_f - H_i) < 0$ (el proceso es exotérmico)
y ΔS sistema $= (S_f - S_i) > 0$ (el proceso lleva el sistema a un estado más desordenado).

entonces el proceso será espontáneo.

Inversamente, si ambas tendencias van en sentido opuesto al ejemplo anterior:

ΔH sistema $= (H_f - H_i) > 0$ (el proceso es endotérmico)
ΔS sistema $= (S_f - S_i) < 0$ (el proceso lleva al sistema hacia un estado más ordenado)

entonces el proceso no será espontáneo.

El problema surge en aquellos procesos en los que los dos criterios apuntan en sentidos opuestos. Por ejemplo:

ΔH sistema $= (H_f - H_i) < 0$ (desde un punto de vista entálpico, proceso espontáneo).
y ΔS sistema $= (S_f - S_i) < 0$ (desde un punto de vista entrópico, proceso no espontáneo). En este caso habrá que tener en cuenta, cuál de las dos tendencias predomina.

Este problema fue resuelto por W. Gibbs, quien propuso una nueva función termodinámica, referida exclusivamente a propiedades del sistema, y con la cual se hace un balance de las dos tendencias.

Esta función se denomina energía libre y se simboliza con la letra G. Está expresada por la siguiente ecuación:

$$G = H - T.S$$

Cuando los procesos son a temperatura constante, podemos expresar:

$$\Delta G_{T\,sistema} = \Delta H_{sistema} - T\,.\,\Delta S_{sistema} \qquad 10.12$$

donde $\Delta G_{T\,sistema} = G_f - G_i$ es la variación de energía libre de un sistema que evoluciona a temperatura constante.
$\Delta H_{sistema} = H_f - H_i$ es la variación de entalpía del sistema que evoluciona a temperatura constante.
T: temperatura absoluta.
$\Delta S_{sistema} = S_f - S_i$ es la variación de entropía del sistema que evoluciona a temperatura constante.

Analicemos la ecuación 10.12 ayudados por la siguiente tabla:

Tabla 10.V

Caso	ΔH	ΔS	ΔG	
1	<0	>0	<0	espontánea
2	>0	<0	>0	no espontánea
3	<0	<0	?	espontánea a temperatura baja
4	>0	>0	?	espontánea a temperatura alta

Caso 1: Hemos visto que cuando el proceso es exotérmico ($\Delta H < 0$) y que además el sistema evoluciona hacia un estado más desordenado ($\Delta S > 0$), el proceso era espontáneo ¿cuál será el signo de ΔG?

Como T es siempre positivo, el producto $T.\Delta S$ será positivo. Si a un número negativo ($\Delta H < 0$) le restamos otro positivo resultará $\Delta G < 0$. Efectivamente, cuando en un sistema cerrado se produce un proceso espontáneo a temperatura constante, éste va siempre acompañado por una disminución en la energía libre del sistema.

Ejemplo 15:

Sabiendo que a 25°C, de ΔH_f° del CO es -111 kJ mol^{-1} y el ΔS° de formación es 0.090 kJ mol^{-1} K^{-1}, calcular si la reacción será espontánea.

$$C(s) + 1/2\ O_2\ (g) \rightarrow CO(g)$$

$$\Delta G_T = (-111 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298 \text{ K}.\ 0{,}090 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} =$$
$$= -138 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A 25°C la reacción es espontánea.

Caso 2: Hemos visto que cuando un proceso es endotérmico ($\Delta H < 0$) y el proceso va acompañado con un aumento en el orden del sistema ($\Delta S < 0$), el proceso no es espontáneo ¿cuál será el signo de ΔG?

Nuevamente, como T es siempre positivo, en este caso el producto $T.\Delta S$ será negativo y si a un número positivo ($\Delta H > 0$) se le resta un número negativo, resultará $\Delta G > 0$. Entonces, si en el cálculo de ΔG de un proceso que se produce a temperatura constante y en un sistema cerrado, el valor de $\Delta G > 0$, el proceso no es espontáneo.
Analicemos qué sucede con el signo de ΔG en los casos 3 y 4.

Caso 3: Como $\Delta S < 0$, el producto $T.\ \Delta S < 0$ y ΔG será negativo cuando el valor absoluto de ΔH sea menor que el valor absoluto de $T.\ \Delta S$. Entonces encontraremos reacciones espontáneas a temperaturas bajas y no a temperaturas altas.

Ejemplo 16:

Para la reacción de formación del CCl_4, a 25°C

$$C\ (s) + 2\ Cl_2\ (g) \longrightarrow CCl_4\ (l)$$

los valores de los parámetros termodinámicos son

$$\Delta H_f^\circ = -141 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_f^\circ = -0{,}24 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calcular ΔG_T

$$\Delta G_T = (-141 \text{ kJ mol}^{-1}) - [298 \text{ K } (-0{,}24 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})] =$$
$$= -69{,}5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En esas condiciones la reacción de formación del CCl_4 es espontánea.

Caso 4: Como $\Delta S > 0$, el producto $T.\ \Delta S$ será mayor que 0 y ΔG será negativo cuando el valor absoluto de ΔH sea menor que el valor absoluto del producto $T.\ \Delta S$. Entonces encontraremos reacciones que son espontáneas a temperaturas altas y no a temperaturas bajas.

Ejemplo 17:

La reacción de formación de ICl, a 25° C

$$1/2\ I_2\ (g) + 1/2\ Cl_2\ (g) \longrightarrow I\ Cl\ (g)$$

tiene los siguientes valores para los parámetros termodinámicos:

$$\Delta H_f^\circ = 17{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_f^\circ = 0{,}077 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calcular el ΔG_T para saber si la reacción es espontánea.

$$\Delta G_T = (17{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}) - (298 \text{ K}.\ 0{,}077 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -5{,}4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En las condiciones de la experiencia la reacción es espontánea.

Guía de estudio

1. ¿Qué estudia la Termodinámica?
2. Dar 2 ejemplos, diferentes de los publicados en el texto, en los que se observe transformación de una forma de energía en otra.
3. ¿Cómo se define sistema, medio ambiente, universo?
4. ¿Qué es calor? ¿Qué es trabajo?
5. ¿Cómo se define calor específico y capacidad calorífica?
6. ¿Qué es un Principio?
7. ¿Cuáles son las características que deben tener los sistemas a los cuales son aplicables el Primer y Segundo Principio de la Termodinámica?
8. ¿Porqué U es una función de estado?
9. ¿Porqué Q y W no son funciones de estado?
10. ¿En qué condiciones ΔH es igual al calor intercambiado por un sistema?
11. ¿Qué estudia la Termoquímica?
12. ¿Cuáles son las variables que influyen sobre ΔH?
13. Expresar la ley de Lavoisier y Laplace,y la ley de Hess.
14. ¿Cuál es el enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica elaborado por Clausius?
15. ¿Qué características deben tener los sistemas en los que sirva ΔS como criterio de espontaneidad de un proceso?
16. ¿Cuáles son las condiciones de validez de la ecuación $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$?
17. Discutir el signo de ΔG_T para un proceso
    a: exotérmico y que se produce con aumento de desorden el sistema.
    b: endotérmico y que se produce con aumento de desorden del sistema.

Ejercitación

1. **Una máquina de vapor constituida por un cilindro de 20,0 cm de diámetro contiene agua en equilibrio con su vapor. El vapor se calienta y el pistón se desplaza 60,0 cm contra una presión externa constante de 20,0 atm. Calcular el trabajo intercambiado entre la máquina y el medio ambiente y de acuerdo al signo, informar si el trabajo fue realizado por la máquina o por el medio ambiente.**
   Dato: superficie del pistón= πr^2.

   R.: + 38,2 kJ

2. **1000 g de agua líquida a 4,0°C, se transforman en vapor a 1,00 atm y 100°C, ocupando finalmente un volumen de 1,70 m^3.**
   a) describir claramente los estados inicial y final de equilibrio.
   b) calcular el trabajo efectuado al vaporizarse el agua.

   Dato: $\delta_{(H_2O,\ 4,0°C)} = 1,00\ g\ cm^{-3}$

   R.: b) + 172 kJ

3. **A la presión de 1,00 atmósfera y a la temperatura de 25,0°C, la sal común (NaCl) es un sólido cuya $C_p = 0,862\ J\ g^{-1}\ K^{-1}$ y el azúcar común, sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), es también un sólido cuyo valor de $C_p = 1,146\ J\ g^{-1}K^{-1}$. Calcular el calor que es necesario entregar a 10,0 g de sal y a 10,0 g de azúcar para aumentar su temperatura desde 25,0°C hasta 50,0°C, a presión constante.**

   R.: Q_p (sal) = 216 J
   Q_p (azúcar) = 287 J

4. **5,00 moles de un gas ideal monoatómico ($C_p = 5/2\ R$) ocupan 10,0 dm^3 a 300 K.**
   a) Calcular el trabajo necesario para que su volumen disminuya a 5,00 dm^3, manteniendo la presión externa constante e igual al valor de la presión interna del gas.
   b) Calcular el calor intercambiando en el proceso anterior

c) Calcular ΔU para el proceso.
d) Discutir el significado físico de los signos de los valores de calor y trabajo obtenidos en a) y b).
Datos: 1 dm^3 atm = 101,3 J
R = 0,082 atm dm^3 mol^{-1} K^{-1}

R.: a) −6,2 kJ
b) −15,6 kJ
c) −9,4 kJ

5. Se tiene 1,00 mol de un gas ideal monoatómico (C_p = 5/2 R, C_v = 3/2 R) a 300 K y a la presión de 1,00 atm. Se realiza un proceso en 2 etapas. En la primera etapa el gas se comprime hasta adquirir una presión de 2,00 atm, manteniendo el volumen constante. En la segunda etapa se mantiene la presión constante y el volumen disminuye a 12,3 dm^3. Calcular ΔU para el proceso.

R.: ΔU = 0 kJ

6. ¿Cuál de estos sistemas agua, etanol, aceite de oliva, utilizaría Ud. como líquido refrigerante en el radiador de un auto? Deje de lado razones de economía. Utilice datos de las tablas 9.I y 9.II.

7. Calcular en joules la cantidad de calor que hay que entregar a 132 g de CO_2 para aumentar la temperatura desde 25,0°C hasta 50,0°C, siendo la presión 1,00 atm constante.
Datos: M_{CO_2} = 44,0 g mol^{-1}
C_{pCO_2} = 40,5 J mol^{-1} K^{-1}

R.: Q_p = 3,0 kJ

8. El valor de ΔH de combustión para el C_2H_2 (etino) gaseoso es −130 kJ mol^{-1}, el valor de ΔH de combustión para el $C_{10}H_8$ (naftaleno) sólido es −5138 kJ mol^{-1} y el valor de ΔH de formación tipo para el C_6H_{12} (ciclohexano) líquido es −61,9 kJ mol^{-1}. Plantear las ecuaciones termoquímicas correspondientes.

9. Calcular el calor que debe intercambiar un sistema formado por 45,0 g de agua líquida, que está a 1 atm y 100°C, cuando se lo lleva a −10,0°C, manteniendo la presión constante.
Datos: ΔH fusión H_2O (0°C, 1 atm) = 6,00 kJ mol^{-1}
$C_p(H_2O, l, 1{,}0\ atm)$ = 75,3 J mol^{-1} K^{-1}
$C_p(H_2O, g, 1{,}0\ atm)$ = 37,6 J mol^{-1} K^{-1}

R.: ΔH = −34,7 kJ

10. El ΔH de formación tipo del metanol (CH_3OH) líquido es −238,5 kJ mol^{-1} y el ΔH de formación tipo del metanol gaseoso es −201,2 kJ mol^{-1}.
Calcular el ΔH de vaporización del metanol a 1,0 atm y 25,0°C.

R.: ΔH_{vap} = 37,3 kJ mol^{-1}

11. A partir de los siguientes datos:

ΔH_f° C_2H_6 (g) = −84,7 kJ mol^{-1}

ΔH_f° C_4H_{10} (g) = −125,7 kJ mol^{-1}

ΔH_f° CH_4 (g) = −74,9 kJ mol^{-1}

calcular el ΔH° de las siguientes reacciones
a) C_2H_6 (g) + H_2 (g) ⟶ 2 CH_4 (g)
b) C_4H_{10} (g) + 3 H_2 (g) ⟶ 4 CH_4 (g)

R.: a) ΔH = −65,1 kJ
b) ΔH = 174 kJ

12. El calor de sublimación del C (grafito) a átomos de C es 711,3 kJ mol^{-1}.
Cuando 1 mol de moléculas de H_2 gaseoso se disocia en 2 moles de átomos de H (g) se absorben 431,8 kJ; éste es el valor del calor de disociación del H_2. Sabiendo además que el calor de formación tipo del CH_4 (metano) gaseoso es −74,9 kJ mol^{-1}.
Calcular el ΔH de la reacción
C (s) + 2 H_2 (g) ⟶ CH_4 (g)

R.: ΔH = −1650 kJ

13. En dos experiencias independientes se ha informado que ΔH° de la reacción
C_2H_4 (g) + H_2 (g) ⟶ C_2H_6 (g)

es −158 kJ mol^{-1} y −136 kJ mol^{-1}.
Utilizando la siguiente información, obtenida a 25°C

C_2H_4 (g) + 3 O_2 (g) ⟶ 2 CO_2 (g) + 2 H_2O (l)
ΔH_c° = −1411 kJ mol^{-1}

2 H_2 (g) + O_2 (g) ⟶ 2 H_2O (l) ΔH° = −572 kJ mol^{-1}

C_2H_6 (g) + 7/2 O_2 (g) ⟶ 2 CO_2 (g) + 3 H_2O (l)
ΔH_c° = −1560 kJ mol^{-1}

decidir cuál es el dato más correcto.

R.: $\Delta H° = -136$ kJ mol^{-1}

14. Cuando en un sistema que contiene agua la presión es $6{,}03 \cdot 10^{-3}$ atm y la temperatura es 0,00775°C, coexisten la fase sólida (hielo), agua líquida y vapor de agua. Ese punto se llama punto triple. Sabiendo que ΔH de vaporización del $H_2O_{(100°C,\ 1\ atm)} = 40{,}7$ kJ mol^{-1}, ΔH fusión del H_2O (0°C, 1 atm) $= 6{,}00$ kJ mol^{-1} y suponiendo que los valores de ΔH no varían con la presión, calcular en el punto triple el ΔH de volatilización del agua.

R.: $\Delta H = 46{,}7$ kJ mol^{-1}

15. La reacción

$$Cl_2\ (g) + Mg\ (s) \longrightarrow MgCl_2\ (s)$$

tiene a 25°C y 1 atm un valor de ΔH de formación tipo $= -796$ kJ mol^{-1} y un valor de ΔS de formación tipo $= -0{,}22$ kJ K^{-1} mol^{-1}. Calcular ΔG_f° a 25°C y 1 atm e interpretar el resultado.

R.: $\Delta G_f^\circ = -730$ kJ mol^{-1}

16. El polvo de hornear está formado entre otras sustancias por $NaHCO_3$, que al calentarse se descompone según la reacción:

$$2\ Na\ HCO_3\ (s) \rightarrow Na_2\ CO_3\ (s) + H_2O\ (g) + CO_2\ (g)$$

A 25°C y 1 atm la reacción tiene los siguientes valores de los parámetros termodinámicos:

$\Delta H° = 128$ kJ mol^{-1}

$\Delta S° = 0{,}23$ kJ K^{-1} mol^{-1}

Calcular a 25°C y 1 atm el valor de $\Delta G°$ e interpretar el resultado.

R.: $\Delta G° = 60$ kJ mol^{-1}

CAPÍTULO 11

SISTEMAS EN EQUILIBRIO - PARTE I

Introducción

Si adicionamos algunos cristales de yodo (I_2) a una determinada cantidad de etanol a temperatura ambiente en un recipiente, al cual tapamos (experimento N° 1), podemos comprobar que inicialmente el líquido es incoloro, pero rápidamente aparece alrededor del sólido una coloración rojiza que por agitación difunde por toda la masa líquida. Se ha producido la *disolución* del yodo en el etanol.

¿Cómo ocurre este fenómeno?

Al poner en contacto un soluto sólido con un solvente líquido, las partículas de la superficie del sólido (moléculas de I_2) abandonan la red cristalina y pasan a la fase líquida. A medida que el yodo se va disolviendo observamos que el color de la solución se intensifica, ya que la concentración del yodo en etanol va aumentando y el tamaño de los cristales va disminuyendo hasta no quedar ninguna partícula sólida. Si seguimos agregando yodo a la solución obtenida, llegará un momento en que el color no se intensifica más y, habiendo yodo sin disolver, la concentración de la solución permanece constante y la cantidad de yodo sin disolver también.

Para entender mejor lo que sucedió nos preguntamos:

¿Cuál es el estado inicial de nuestro sistema? ¿Cuál es el estado final?

A 100,0 g de agua líquida (a 20°C) contenida en un recipiente, le agregamos 40,0 g de NaCl. Tapamos el recipiente y observamos qué ocurre (experimento N° 2). Veremos que parte del NaCl se disuelve (36,0 g) y que parte de la sal queda como precipitado sin disolver (4,0 g). Si durante el proceso de disolución vamos midiendo la concentración de NaCl en la solución, veremos que va aumentando hasta llegar a un valor que permanece constante a medida que pasa el tiempo.

Nuevamente nos preguntamos:

¿Cuál es el estado inicial en este caso? ¿Cuál es el estado final?

Tomemos ahora 45,0 g de hielo a 0°C y 100,0 g de agua a 20°C (experimento N°3) y coloquemos todo en un termo, al cual tapamos y agitamos. Si inmediatamente después de mezclar comenzamos a medir la temperatura del agua líquida, veremos que ésta va descendiendo hasta llegar a 0°C. Una vez alcanzado este valor veremos que la temperatura del sistema per-

manece constante a medida que pasa el tiempo. También podremos observar que la masa de hielo disminuyó (quedan 19,9 g), mientras que la del agua líquida aumentó (125,1 g), pero una vez que se logra la constancia de la temperatura, la relación masa H_2O (s)/masa H_2O(1) también se mantiene constante.

Cuadro 11.I

EXP.	FASE	ESTADO INICIAL	ESTADO FINAL
1	Sólida + Líquida	Cristales de yodo Temp. amb. + Etanol Temp. amb.	Cristales de yodo Temp. amb. + Solución de yodo en etanol Temp. amb.
2	Sólida + Líquida	40,0 g de NaCl 20°C + 100,0 g de H_2O(l) 20°C	4,0 g de NaCl 20°C + 136,0 g de solución acuosa de NaCl 20°C
3	Sólida + Líquida	45,0 g de H_2O(s) 0°C + 100,0 g de H_2O(l) 20°C	19,9 g de H_2O(s) 0°C + 125,1 g de H_2O(l) 0°C

Las tres experiencias fueron realizadas en sistemas cerrados, manteniéndose la presión constante = 1 atmósfera.

¿Cuál es el estado inicial? ¿Cuál es el estado final?

En el cuadro 11.1 resumimos las tres experiencias descriptas. En cada una de estas tres experiencias, partiendo de un estado inicial dado, el sistema se ha transformado en el transcurso del tiempo hasta alcanzar un estado final.

¿Qué características tiene este estado final?

Se caracteriza porque sus variables intensivas, presión, temperatura, composición, tienen un valor que no se altera con el tiempo. Habitualmente cuando un sistema cerrado alcanzó estas condiciones, se dice que está en *estado de equilibrio.*

El hecho de que en un sistema en equilibrio, las variables de estado no se modifiquen con el tiempo, ¿indica que dentro del sistema no se produce ningún tipo de transformaciones?

Para contestar esta pregunta realizaremos otras experiencias.

Ninguno de los sistemas en equilibrio obtenidos en cada una de las experiencias anteriores presenta radiactividad. De cada uno de ellos retiramos una pequeña masa (medida) de fase sólida (I_2(s), NaCl(s), H_2O (s)) y la reemplazamos por la misma cantidad de sustancia con algunas de sus moléculas o iones marcados con isótopos radiactivos ($^{131}I_2$(s), ^{24}NaCl(s),THO(s)).

Nota: el tritio (T) es ^{3}H.

Al cabo de cierto tiempo encontramos que las tres fases líquidas presentan radiactividad, sin que en el estado de equilibrio macroscópico en el que han permanecido se haya modificado ninguna de las masas de las fases sólidas. Si hubiésemos hecho el reemplazo en la fase líquida encontraríamos al cabo de un tiempo que era la fase sólida la que presentaba radiactividad.

¿Cómo podríamos explicar estos resultados experimentales?

Cuando en la primera experiencia añadimos yodo al etanol, aquél se va disolviendo y a medida que eso ocurre la concentración de las moléculas de yodo que están en la solución va aumentando. Pero alguna de las moléculas de yodo que están en la solución regresan a la superficie del sólido (tendiendo a disminuir la concentración de la solución) y se integran nuevamente a la red cristalina. A una temperatura y presión dadas se están verificando por lo tanto dos procesos opuestos: la disolución y la precipitación. Alcanzado el estado de equilibrio, ambos procesos se verifican con igual velocidad.

De la misma manera que en el caso anterior, analizando la segunda experiencia, podemos concluir que el NaCl sólido está en equilibrio con la solución acuosa de cloruro de sodio y que se producen simultáneamente dos procesos opuestos: disolución y precipitación.

En la tercera experiencia, el hecho de que la masa de hielo no haya variado, pero el agua líquida presente radiactividad, nos confirma que algunas moléculas del agua sólida han pasado al estado líquido, mientras que, necesariamente, para mantener la constancia de la masa, el mismo número de moléculas de la fase líquida debió pasar a la fase sólida. Se producen simultáneamente dos procesos opuestos: fusión y solidificación.

Estas tres experiencias nos permiten responder a la pregunta planteada y concluir que en el equilibrio existe una situación dinámica que en cada caso representamos por:

$$I_2 \text{ (sólido)} \rightleftharpoons I_2 \text{ (en solución alcohólica)}$$

$$NaCl \text{ (sólido)} \rightleftharpoons NaCl \text{ (en solución acuosa)}$$

$$H_2O \text{ (sólida)} \rightleftharpoons H_2O \text{ (líquida)}$$

La doble flecha ($\rightleftharpoons$) indica que se están produciendo simultáneamente dos procesos opuestos.

Resumiendo, en las dos primeras experiencias, a una temperatura y presión dadas, el número de partículas de sólido que pasan a la solución por unidad de tiempo es igual al número de partículas de soluto que abandonan la solución para incorporarse al sólido por unidad de tiempo. No hay cambio neto observable en el sistema y se ha llegado a un *equilibrio dinámico.*

Lo mismo sucede en la tercera experiencia con el equilibrio de fases. Alcanzado este estado, el número de partículas de la fase líquida que pasa a la fase sólida por unidad de tiempo es igual al número de partículas de la fase sólida que pasa a la fase líquida por unidad de tiempo.

En el estado de equilibrio los procesos microscópicos continúan, pero

están compensados de manera tal que no se traducen en cambios macroscópicos (concentración, color, etc.).

11.1 *Principio de Le Chatelier*

Retomemos la experiencia N° 2, en la que teníamos una solución acuosa de cloruro de sodio en equilibrio con NaCl sólido. Supongamos que agregamos al sistema 1,0 g de agua a la misma temperatura y presión. ¿Qué sucederá?

Tratemos de imaginar el proceso entre los estados inicial y final en pasos sucesivos. En el momento de agregar el agua disminuirá la concentración de cloruro de sodio en la solución, que en consecuencia deja de estar en equilibrio con NaCl sólido. El sistema tenderá al equilibrio y eso lo logrará disolviendo parte del NaCl sólido.

El siguiente cuadro representa los estados inicial y final de equilibrio de esta evolución. Los valores numéricos consignados fueron obtenidos experimentalmente.

Exp.	Fase	Estado inicial	Estado final
2'	sólida	4,0 g de NaCl 20°C	3,6 g de NaCl 20°C
		+	+
	líquida	136,0 g de solución acuosa de NaCl + 1,0 g de H_2O (l)	137,4 g de solución acuosa de NaCl

Retomemos ahora la experiencia N°3 y supongamos que al sistema en equilibrio (agua líquida y agua sólida a 0°C) le agregamos 4,0 g de agua líquida a 20°C. Inicialmente, inmediatamente después del agregado, la temperatura de la fase líquida subirá a un valor intermedio entre 0°C y 20°C. Luego, a medida que el tiempo pasa, la temperatura irá descendiendo hasta llegar nuevamente a 0°C. El sistema recupera su temperatura inicial a expensas de fundir parte del hielo. En el siguiente cuadro están descriptos los estados inicial y final de equilibrio para esta evolución.

Exp.	Fase	Estado inicial	Estado final
3'	sólida	19,9 g de H_2O(s) 0°C	18,9 g de H_2O(s) 0°C
		+	+
	líquida	125,1 g de H_2O(l) 0°C	1,30,1 g de H_2O(l) 0°C
		+	
		4,0 g de H_2O(l) 20°C	

En estos dos experimentos hemos alterado el sistema, es decir lo hemos sacado de su condición de equilibrio y el sistema ha evolucionado, tratando de recuperarlo en la medida de lo posible.

Henry Le Chatelier (1888) resumió el efecto de la modificación de las variables presión, temperatura, concentración, sobre los sistemas que se encuentran en estado de equilibrio, en un enunciado que lleva su nombre y que dice:

"Cualquier cambio en las variables de un sistema en equilibrio produce una evolución en dicho sistema en el sentido de tratar de contrarrestar el cambio impuesto."

Resumiendo, en la experiencia N° 2', al agregar agua, se disminuyó la concentración de la solución de cloruro de sodio y el sistema evolucionó en el sentido de disolver NaCl sólido para aumentar la concentración de la solución.

En la experiencia N° 3', al agregar agua a mayor temperatura, se aumentó la temperatura del sistema y este evolucionó en el sentido de tratar de disminuirla, absorbiendo calor al fundir hielo.

A lo largo de este capítulo se analizarán más experiencias en las que se aplicará este principio.

Guía de estudio

1. ¿Qué características presenta un sistema que está en equilibrio?
2. ¿Qué se entiende por equilibrio dinámico?
3. ¿Una flecha única ($\longrightarrow$) indica equilibrio? ¿Por qué?
4. ¿Qué indica la doble flecha?
5. Enunciar el principio de Le Chatelier.

11.2 *Equilibrio de solubilidad*

Retomamos el sistema obtenido en la primera experiencia (solución de yodo en etanol en contacto con yodo sin disolver).

Cuando tenemos, como en este caso, una solución en contacto con soluto que en las condiciones de trabajo ya no se disuelve, decimos que la solución está *saturada*. Podemos afirmar entonces que la adición de soluto a una solución de yodo en etanol no puede hacerse en forma indefinida, a temperatura constante. Se llega a un estado a partir del cual, si se agregan nuevas cantidades de soluto, no se modifica la concentración de la solución y el soluto añadido no se disuelve. La solución está saturada.

NOTA: En general, la capacidad de un solvente para disolver a un soluto, a una temperatura y presión dadas, no es ilimitada, aunque existen pares de sustancias que, como el agua y el etanol, a una dada temperatura y presión, pueden ser mezcladas en cualquier proporción dando siempre como resultado un sistema homogéneo. En estos casos decimos que son miscibles en todas las proporciones.

203,9 g de sacarosa = 0,60 moles de sacarosa
25,3 g de glicina = 0,34 moles de glicina

Vemos que la relación en moles es 1,8/1 (es decir que la misma masa de agua disuelve aproximadamente el doble de moléculas de sacarosa que de glicina), mientras que la relación en masas era de 8/1. Por lo tanto, cuando comparamos solubilidades hay que tener en cuenta qué tipo de unidades estamos comparando y cuál conviene en cada caso.

¿Cuándo decimos, por ejemplo, que una sustancia es poco soluble en agua? Algunos autores consideran que un soluto es poco soluble en un solvente cuando su solubilidad es menor que 0,1 M.

c) Presión: en general la presión no influye en la solubilidad de un soluto en un solvente a una dada temperatura, salvo cuando el soluto es gaseoso. Por ejemplo oxígeno en agua. La solubilidad de todos los gases se incrementa al aumentar la presión parcial del gas que se encuentra en equilibrio con la solución. Para entender esta afirmación recordemos lo que sucede cuando destapamos una botella de bebida gaseosa. Al hacerlo, se desprenden burbujas que son de CO_2 que estaba disuelto en el líquido cuando su presión parcial tenía un determinado valor. Al abrir la botella, esta presión parcial disminuye y en consecuencia disminuye también la solubilidad.

d) Temperatura: experimentalmente comprobamos que, si en un recipiente con agua a temperatura ambiente agregamos unos cristales de cloruro de litio (LiCl), se verifica un aumento de temperatura en el sistema. Una forma sencilla de comprobarlo es tocando el recipiente antes y después de producida la disolución. Si lo hacemos, percibimos que la solución está más caliente al final del proceso. Tenemos que suponer entonces que durante el proceso de disolución se liberó calor, es decir, que se produjo un fenómeno exotérmico.

Si disolvemos $NaNO_3$ en agua se verifica que el sistema se enfría. Se ha producido un fenómeno con absorción de calor, es decir, un proceso endotérmico. Si tenemos una solución saturada de $NaNO_3$ en agua (en contacto con soluto sin disolver), está en un estado de equilibrio dinámico a temperatura y presión constantes. Como la disolución se lleva a cabo con absorción de calor (proceso endotérmico), el fenómeno inverso (precipitación) que se está produciendo simultáneamente, lo hace con liberación de una cantidad igual de calor (proceso exotérmico). (Ver capítulo 10)

Si la disolución de un soluto en un solvente se lleva a cabo con liberación de calor como en el caso de LiCl en agua, ¿qué sucederá durante la precipitación?

Ahora supongamos que tenemos un sistema en equilibrio de solubilidad y lo calentamos hasta una cierta temperatura. ¿Qué ocurrirá? ¿Permanecerá nuestro sistema en el mismo estado de equilibrio?

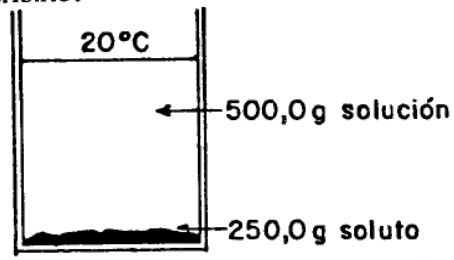
Experimentalmente se comprueba que si se modifica la temperatura de un sistema en equilibrio, éste tiende a contrarrestar ese cambio ejercido

sobre él, para alcanzar un nuevo estado de equilibrio (diferente del anterior) a la nueva temperatura. Esto concuerda con el principio de Le Chatelier.

Analicemos un ejemplo, en el cual el proceso de disolución del soluto en el solvente se lleva a cabo con absorción de calor (endotérmicamente), como en el caso del $NaNO_3$ en agua.

Ejemplo 1:

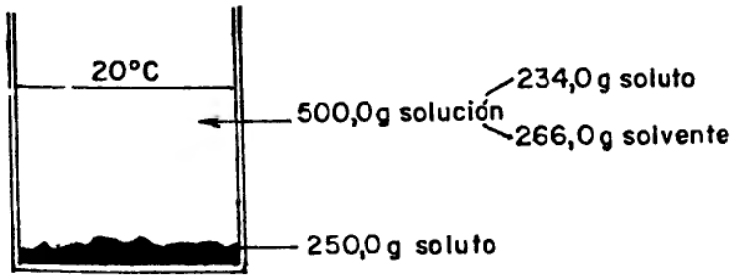
Si tenemos a 20°C un sistema formado por 500,0 g de solución saturada de $NaNO_3$ en contacto con 250,0 g de soluto sin disolver (la solubilidad del $NaNO_3$ en agua a 20°C es de 88,0 g soluto/100,0 g de agua), ¿cómo podemos describirlo?



Según el dato de la solubilidad a 20°C, la solución saturada contendrá por cada 88,0 g de soluto, 100,0 g de solvente. Por lo tanto: masa solución = 100,0 g solvente + 88,0 g soluto = 188,0 g. Como tenemos 500,0 g de solución, la masa de soluto contenida en ella será:

188,0 g solución ——— 88,0 g soluto
500,0 g solución ——— x = 234,0 g soluto

Por lo tanto, nuestro sistema estará formado por 250,0 g de fase sólida y 500,0 g de fase líquida (solución saturada que contiene 234,0 g de soluto y 500,0 g − 234,0 g = 266,0 g de solvente). ¿Cómo podemos describir el sistema con estos nuevos datos?



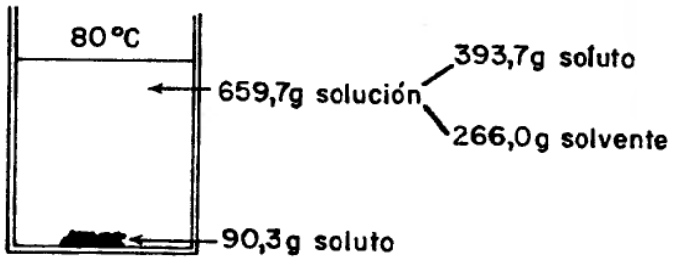
T (°C)	Masa de la fase sólida (g)	Masa de la fase líquida (g)		Masa total del sistema (g)
20	250,0	500,0		750,0
		Composición de la fase líquida		
		Masa de soluto (g)	Masa de solvente (g)	
		234,0	266,0	

Si aumentamos la temperatura hasta 80°C (por calentamiento del sistema) se verifica experimentalmente que el soluto precipitado comienza a disolverse (absorbiendo calor), es decir que el sistema evoluciona en el sentido de "consumir" el calor recibido. Se determina que la masa de soluto que se disolvió es de 159,7 g, por lo tanto, la concentración de la solución aumentó. A 80°C se alcanzó un nuevo estado de equilibrio en el cual la concentración de la nueva solución saturada tiene un valor constante, pero diferente al inicial. ¿Cuál es?

Masa de soluto disuelto =
234,0 g soluto + 159,7 g soluto = 393,7 g soluto

266,0 g solvente ——— 393,7 g soluto
100,0 g solvente ——— x = 148,0 g soluto

Concentración de la solución saturada a 80°C = 148,0 g de soluto en 100,0 g de agua.
¿Cómo podemos describir el sistema?
Masa de soluto sin disolver: 250,0 g − 159,7 g = 90,3 g
Masa de solución: 500,0 g + 159,7 g = 659,7 g



T (°C)	Masa de la fase sólida (g)	Masa de la fase líquida (g)		Masa total del sistema (g)
80	90,3	659,7		750,0
		Composición de la fase líquida		
		Masa de soluto (g)	Masa de solvente (g)	
		393,7	266,0	

Vemos así que la solubilidad de un soluto en un solvente depende de la temperatura. En nuestro caso, ¿cómo varió la solubilidad al aumentar la temperatura? ¿Aumentó o diminuyó?

Resumiendo: Para cada temperatura tenemos un estado de equilibrio de solubilidad caracterizado por una determinada concentración de la solución saturada. Esto equivale a decir que para cada par soluto-solvente, a una dada presión, existe un valor de solubilidad para cada temperatura. Esto es válido, cualquiera sea el estado de agregación del soluto y del solvente.

Nos preguntamos ahora, ¿qué ocurrirá si dejamos enfriar el sistema que anteriormente calentamos?

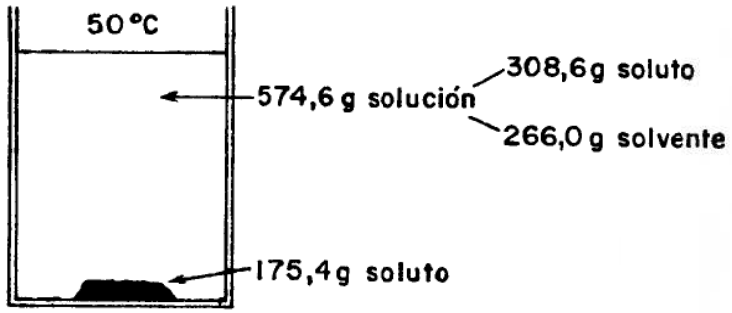
Ejemplo 2:

Sabiendo que la solubilidad del $NaNO_3$ en H_2O a 50°C es 116,0 g soluto/100,0 g agua ¿qué masa de soluto precipitado tendrá nuestro sistema cuando lo enfriamos desde 80°C hasta 50°C?

100,0 g solvente ——— 116,0 g soluto
266,0 g solvente ——— x = 308,6 g soluto (disuelto a 50°C)

393,7 g soluto − 308,6 g soluto = 85,1 g soluto (que precipita)
659,7 g solución − 85,1 g soluto = 574,6 g solución

90,3 g soluto que estaba precipitado + 85,1 g de soluto que precipitó = 175,4 g soluto que quedó sin disolver



T (°C)	Masa de la fase sólida (g)	Masa de la fase liquida (g)		Masa total del sistema (g)
50	175,4	574,6		750,0
		Composición de la fase liquida		
		Masa de soluto (g)	Masa de solvente (g)	
		308,6	266,0	

En resumen, al realizar un cambio de temperatura de T_1 a T_2, si $T_2 > T_1$ y siendo el proceso de disolución endotérmico, la solubilidad a T_2 será mayor que a T_1. Si $T_2 < T_1$ ¿qué ocurrirá con la solubilidad?

Como vimos, existen pares de soluto-solvente donde el proceso de disolución se lleva a cabo con liberación de calor (exotérmico), por ejemplo Li_2CO_3 y LiCl en H_2O. En estos casos, utilizando un razonamiento similar al anterior, concluiremos que la solubilidad del soluto en el solvente a una dada presión disminuye con el aumento de la temperatura. Por lo tanto, si $T_2 > T_1$, siendo el proceso de disolución exotérmico, la solubilidad a T_2 será menor que la solubilidad a T_1.

Por último, hay solutos que al disolverse en ciertos solventes lo hacen sin que se produzca una absorción o liberación significativa de calor, por ejemplo, NaCl en H_2O. Para estos casos, el aumento de temperatura no hace variar prácticamente la solubilidad del soluto en el solvente dado.

Veamos algunos ejemplos:

La solubilidad del O_2 en el H_2O a presión normal a

10°C es $5,4 \cdot 10^{-3}$ g soluto / 100,0 g de H_2O

30°C es $3,7 \cdot 10^{-3}$ g soluto / 100,0 g de H_2O

50°C es $3,0 \cdot 10^{-3}$ g soluto / 100,0 g de H_2O

¿Cabe esperar que la disolución del oxígeno en el agua sea un proceso endotérmico o exotérmico? ¿Por qué?

El proceso de disolución del $KClO_3$ en agua es endotérmico. Cabe esperar que su solubilidad aumente al aumentar la temperatura. Buscando los datos en tabla encontramos los siguientes valores (a presión normal):

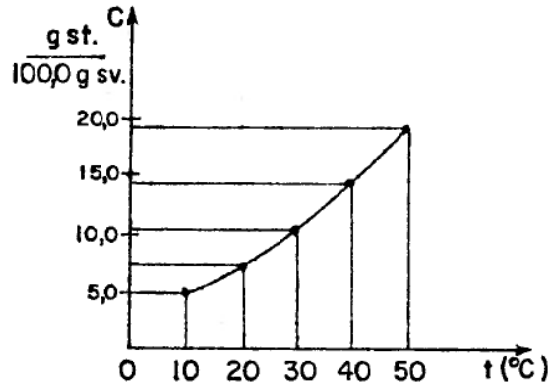
10°C 5,0 g soluto / 100,0 g agua
20°C 7,4 g soluto / 100,0 g agua
30°C 10,5 g soluto / 100,0 g agua
40°C 14,0 g soluto / 100,0 g agua
50°C 19,3 g soluto / 100,0 g agua

Estos datos concuerdan con la predicción que hemos hecho.

Al representar la solubilidad de un soluto en un solvente (a una dada presión) en función de la temperatura, la gráfica obtenida se denomina *curva de solubilidad.*

Ejemplo 3:

Tomemos los datos precedentes y construyamos la curva de solubilidad del $KClO_3$ en H_2O



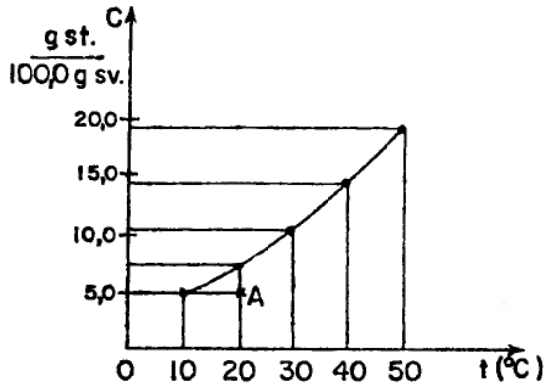
donde st = soluto
sv = solvente
c = concentración

"La curva de solubilidad es el lugar geométrico de todos los puntos que indican la concentración de la solución saturada (solubilidad) para cada temperatura".

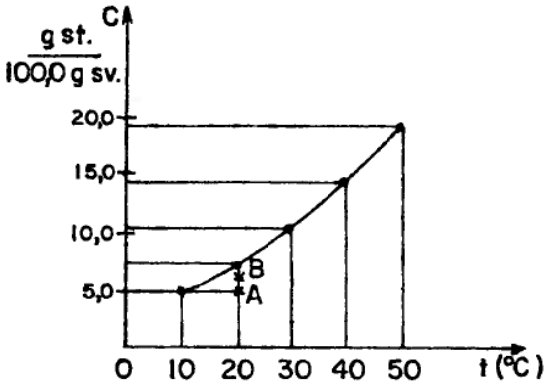
Sigamos trabajando con la curva que acabamos de construir.

i) Por ejemplo: a 20°C preparamos una solución que contiene 5,0 g de $KClO_3$ y 100,0 g de H_2O.

En la gráfica, el punto que representa nuestra solución es el punto A.



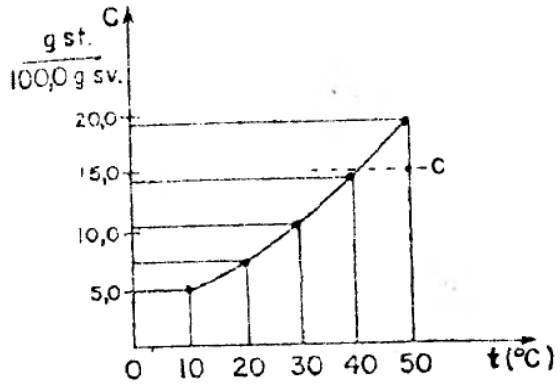
¿Qué tipo de solución (saturada-no saturada) representa el punto A? A esta misma solución le agregamos ahora 1,0 g de $KClO_3$ sin que la temperatura del sistema se modifique. En el gráfico el punto que representa nuestro nuevo sistema es el punto B.



¿La solución representada por el punto B tiene (mayor-igual-menor) concentración que la solución representada por el punto A?

Ambas soluciones son ¿saturadas-no saturadas?

ii) Si ahora consideramos el punto C:



¿Qué tipo de solución representa? ¿A qué temperatura se encuentra? (Usar el gráfico para responder) ¿Cuál es su concentración? (Usar el gráfico para responder).

Si tenemos 115,0 g de solución representada por el punto C y a temperatura constante se evaporan 6,30 g de agua, ¿cuál es la concentración de la solución obtenida?

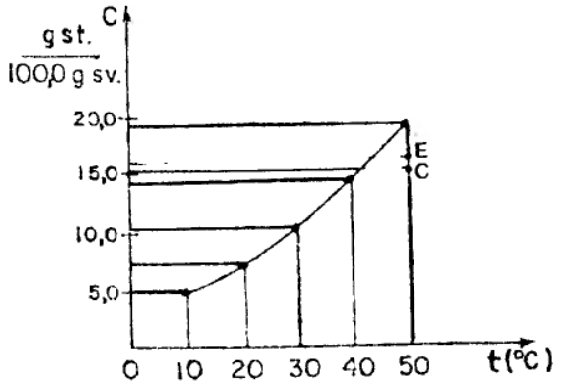
Como en C la concentración es de 15,0 g de soluto por cada 100,0 g de agua y se dispone de 115,0 g de solución, entonces la masa de solvente es de 100,0 g.

Dado que se evaporan 6,30 g:

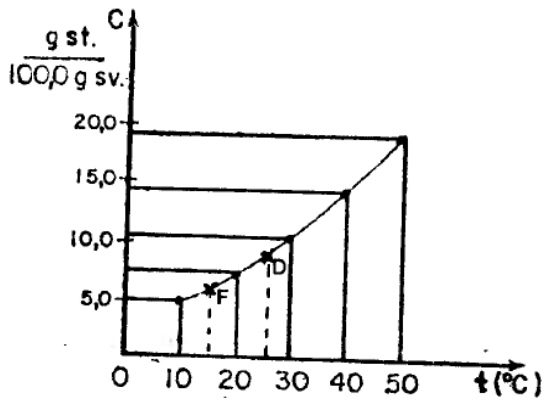
Masa de agua = 100,0 g − 6,30 g = 93,7 g de solvente

93,7 g de solvente ——— 15,0 g de soluto
100,0 g de solvente ——— x = 16,0 g de soluto

La concentración es 16,0 g de soluto / 100,0 g de solvente.
El punto representativo es el punto E.



iii) El punto D representa una solución saturada a 25°C. Este sistema se enfría hasta llegar a 15°C. El punto que representa ahora nuestro sistema es el punto F.

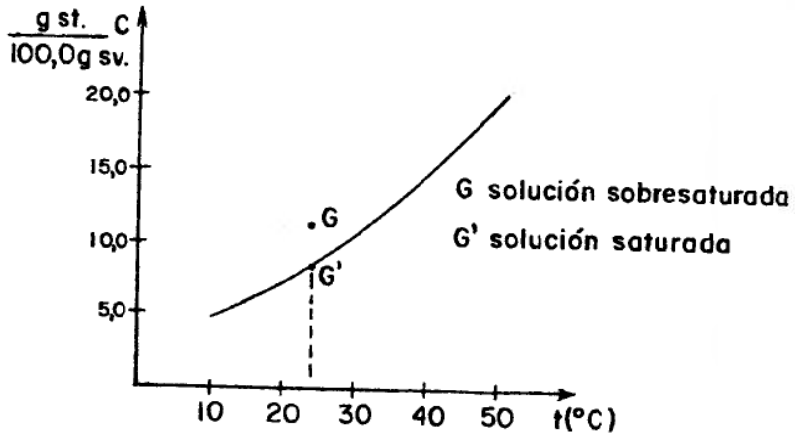


¿Qué fenómeno se produjo? Se produjo una cristalización, ya que en este caso, al disminuir la temperatura, disminuye la solubilidad. Si, por ejemplo, teníamos 200 g de solución saturada a 25°C (punto D) y enfriamos hasta que la temperatura sea de 15°C (punto F), ¿qué masa de soluto precipitó?

Para hacer el cálculo utilizar los datos necesarios, extrayéndolos de la gráfica, y recordar el ejemplo analizado para el caso del $NaNO_3$ en H_2O.

Respuesta: = 4,6g

iv) Si en la gráfica aparece un punto situado por arriba de la curva de solubilidad (punto G) y el sistema representado corresponde a una solución, entonces esta solución tendrá una concentración mayor que la de la solución saturada a la misma temperatura (G').



¿Es posible esto? En algunos casos sí. Este tipo de soluciones se denominan *sobresaturadas*. Son inestables, ya que por el agregado de un pequeño cristal de soluto o por una perturbación mecánica (agitación, raspado de la superficie interior del recipiente que la contiene), se provoca la precipitación del exceso de soluto que estaba disuelto.

Nota: Para obtener una solución sobresaturada se puede trabajar de la siguiente forma: para un soluto cuya solubilidad aumenta al aumentar la temperatura, se prepara una solución saturada en contacto con un exceso de soluto sin disolver a una determinada temperatura. Si calentamos, el exceso de soluto se va disolviendo. Llega un momento en que ya no hay más soluto sin disolver; obtendremos entonces un conjunto de soluciones no saturadas a las nuevas temperaturas. Si la solución no saturada se enfría, el sistema debería recuperar su estado de equilibrio, es decir, que debería precipitar el exceso de soluto que se disolvió. Esta precipitación se verifica en la mayoría de los casos, pero para algunos pares soluto-solvente no, especialmente si el enfriamiento se hace en forma muy cuidadosa, es decir muy lentamente y sin perturbaciones mecánicas; se llega entonces a obtener una solución cuya concentración es mayor que la de la solución saturada a la misma temperatura.

¿Cuándo decimos que una solución es concentrada? ¿Cuándo decimos que es diluida?

Para responder estas preguntas debemos tener en cuenta que a una dada temperatura existen diferentes soluciones no saturadas de un soluto en un solvente.

Decimos que una solución no saturada es *concentrada* cuando su concentración es cercana a la de la solución saturada. Por ejemplo, siendo la solubilidad del $KClO_3$ a 20°C 7,4 g de soluto/100 g de agua, una solución que contenga 7,2 g soluto/100 g de agua es una solución concentrada.

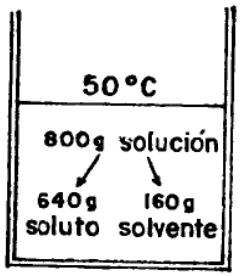
Decimos que una solución es *diluida* si su concentración es mucho menor que la solubilidad. De acuerdo con el dato del ejemplo anterior, una solución de $KClO_3$ en agua que contenga 1,0 g soluto/100 g de agua es una solución diluida.

En cambio, si tenemos una solución de Li_2CO_3 en agua, a igual temperatura que en el caso anterior, y su concentración es de 1,0 g soluto/100 g agua, se tratará de una solución concentrada, ya que a dicha temperatura la solubilidad de este soluto en agua es de 1,33 g soluto/100 g agua.

Evidentemente estos términos (concentrado, diluido) son relativos, y su uso está justificado por la práctica.

Concluiremos esta sección con la resolución de un problema.

Una solución acuosa saturada de KNO_3, a 10°C, contiene 209,0 g de soluto en 1000 cm^3 de solución. Su densidad, a esa temperatura, es 1,150 g cm^{-3}. Calcular la masa de KNO_3 que cristalizará cuando se enfríen desde 50°C hasta 10°C,800 g de una solución acuosa de dicha sal, cuya concentración es 80,0% m/m.



80,0 % m/m

100 g solución ——— 80,0 g soluto
800 g solución ——— x = 640 g soluto

800 g solución − 640 g soluto = 160 g solvente

Como el sistema se va a enfriar a 10°C, debemos establecer con los datos del enunciado cuál es la concentración de la solución saturada a esa temperatura.

Si a 10°C se tienen 209,0 g de soluto por cada 1000 cm^3 de solución, debemos calcular a qué masa de solución equivale dicho volumen. Entonces:

1 cm^3 solución ——— 1,150 g solución
1000 cm^3 solución ——— x = 1150 g solución

1150 g solución − 209,0 g soluto = 941 g solvente

A 10°C, la solubilidad expresada en % m/m se calcula así:

1150 g solución ——— 209,0 g soluto
100 g solución ——— x = 18,2 g soluto

o sea que es 18,2%m/m.

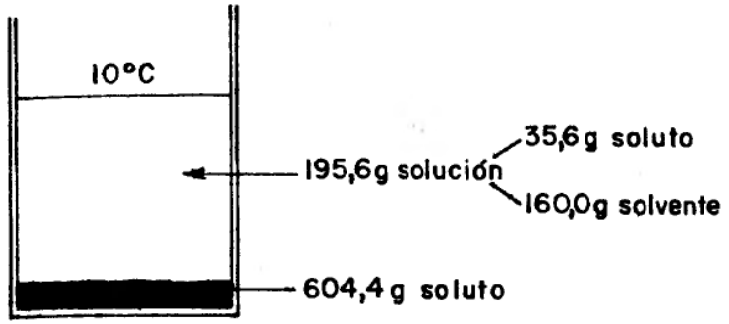
Al enfriar el sistema desde 50°C a 10°C precipitará parte del soluto, ya que su concentración es mayor que la máxima que puede tener a 10°C(80,0%m/m > 18,2%m/m), es decir que la masa de soluto disuelta será diferente, por lo tanto también será distinta la masa de solución, pero la masa de solvente se mantiene constante.

Como a 10°C,18,2 g de soluto se encuentran disueltos en 81,8 g de solvente, tenemos:

81,8 g solvente ——— 18,2 g soluto
160,0 g solvente ——— x = 35,6 g soluto

640 g soluto — 35,6 g soluto = 604,4 g soluto
que estaban disueltos a 50°C — máximo que puede seguir disuelto a 10°C — masa de soluto que precipita.

El sistema final es:



	Estado inicial 50°C	Estado final 10°C
soluto en solución	640 g	35,6 g
solvente	160,0 g	160,0 g
solución	800 g	195,6 g
soluto precipitado	——	604,4 g
masa total del sistema	800 g	800 g

Guía de estudio

1. ¿Cuándo decimos que una solución está saturada?
2. ¿Qué nombre recibe la concentración de la solución saturada de un soluto en un solvente, a una dada presión y temperatura?
3. ¿De qué factores depende el valor de la solubilidad de una sustancia? Ejemplificar.
4. ¿Cuándo decimos que un proceso es exotérmico? Ejemplos. Idem, para un proceso endotérmico.
5. Si el proceso de disolución de un soluto en un solvente es endotérmico, ¿cómo varía su solubilidad con respecto al cambio de la temperatura? ¿Por qué?
6. ¿Qué informaciones se pueden extraer de una curva de solubilidad?
7. Dibujar una curva de solubilidad e indicar en el gráfico un punto que represente una solución no saturada, otro correspondiente a una solución saturada y un tercero perteneciente a una solución sobresaturada.

Ejercitación

1. Si a un litro de agua agregamos una cucharadita de azúcar común (sacarosa) y agitamos, ¿qué observamos? ¿qué tipo de sistema obtenemos? Supongamos que a la solución obtenida le agregamos otra cucharadita de azúcar ¿qué ocurre? ¿La concentración de la solución obtenida es mayor, menor o igual que la anterior? ¿A temperatura ambiente, cualquier cantidad de azúcar que agreguemos se disolverá totalmente como en los dos casos anteriores? ¿Por qué?
2. ¿Qué masa de solvente se debe agregar a 120 g de soluto para obtener una solución saturada a 20°C, sabiendo que la solubilidad del soluto a esa temperatura es 5,00 g soluto/100 g solvente?

R: 2,40 kg

3. La solubilidad de una sal en agua se alcanza disolviendo 50 g de dicha sal en 100 g de agua. Si se agregan 50 g más de soluto, y luego solvente hasta alcanzar los 300 g de solución, el sistema final será:
   a) una solución saturada
   b) una solución sobresaturada
   c) una solución no saturada
   d) un sistema heterogéneo

   Indicar la respuesta correcta y justificar.
4. Con los datos de la siguiente tabla, donde se indica la masa de soluto que se disuelve en 100 g de agua, a) representar en un mismo gráfico la solubilidad en función de la temperatura para el KNO_3, KBr y NaCl.

T(°C)	Solubilidad KNO_3	Solubilidad KBr	Solubilidad NaCl
0	13,3	53,5	35,7
10	20,9	—	35,8
20	31,6	65,2	36,0
30	45,8	—	36,3
40	63,9	75,5	36,6
50	85,5	—	37,0
60	110,0	85,5	37,3
80	—	95,0	38,4
100	—	104,0	39,0

   b) ¿Qué masa de KNO_3 se necesita para obtener una solución saturada a 60°C si se disuelve en 500 g de agua?
   c) ¿A qué temperatura la solubilidad del NaCl es igual a la del KNO_3?
   d) ¿Qué compuesto sufre mayor variación de solubilidad al pasar de 40°C a 60°C?
   e) ¿A qué temperatura se obtiene una solución saturada al disolver 3,7 g de NaCl en 10 g de agua?

R: b) 550 g
   c) ≅ 23°C
   d) KNO_3
   e) ≅ 50°C

5. Calcular la masa de KBr que deberá añadirse a 600 g de una solución acuosa al 25,0% m/m de dicha sal para saturarla a 60°C. La solubilidad del KBr en agua a 60°C es 85,5 g soluto/100 g agua.

R: 235 g

6. Sabiendo que la solubilidad en agua del Li_2CO_3 a diferentes temperaturas es:

10°C	1,43 g soluto/100 g solvente
20°C	1,33 g soluto/100 g solvente
30°C	1,25 g soluto/100 g solvente
40°C	1,17 g soluto/100 g solvente
50°C	1,08 g soluto/100 g solvente

   construir la curva de solubilidad y haciendo uso de ella determinar:

   a) ¿Cuántos gramos de soluto se necesitan para preparar 200 g de solución saturada a 25°C?
   b) ¿A qué temperatura la solubilidad de este soluto en agua es de 1,10 g soluto/100 g solvente?
   c) Si se enfrían 500 g de solución saturada a 30°C hasta llegar a 20°C, ¿precipita soluto? ¿Por qué?

R: a) 2,55 g

7. La siguiente tabla indica la cantidad de dióxido de carbono que se disuelve en 100 cm^3 de agua a presión normal y a diferentes temperaturas para formar una solución saturada.

Masa de gas disuelto (g)	Temperatura (°C)
0,34	0
0,24	10
0,18	20
0,14	30
0,12	40
0,10	50
0,09	60

   a) Representar gráficamente la solubilidad de este soluto en función de la temperatura a presión constante.
   b) ¿Qué masa de CO_2 se disolverá en 100 cm^3 de agua a 45°C?

R: b) ≅ 0,11 g

8. Se disuelven 20,0 g de KNO_3 en 300 g de agua caliente, obteniéndose una solución. A continuación se la enfría hasta 10°C, obteniéndose una solución saturada cuya concentración es de 0,200 moles de soluto/kg agua. Calcular: a) La cantidad de sal que precipitó; b) la con-

centración expresada en %m/m de la solución sobrenadante, resultante luego del enfriamiento.
Datos: $Ar_K = 39,0$, $Ar_N = 14,0$, $Ar_O = 16,0$

R: a) 13,9 g
b) 1,98 %m/m

9. Las solubilidades de un soluto en agua son: a 80°C, 53,5 g soluto/100 g solución y a 20°C, 43,8 g soluto/100 g solución. Calcular la masa de soluto que precipita cuando 1500 g de una solución acuosa saturada de dicha sal a 80°C se enfrían hasta 20°C.

R: 258,9 g

10. Se tienen 300 g de una solución de KCl en equilibrio con 45 g de dicha sal sólida a 10°C. Se desea obtener un sistema a 40°C que no contenga fase sólida. ¿Cuántos cm^3 de agua como mínimo se deberán agregar?
Datos: solubilidad del KCl a 10°C = 59,5 g soluto/100 g solvente
solubilidad del KCl a 40°C = 75,5 g soluto/100 g solvente
densidad del agua = 1 g cm^{-3}

R: 19,7 cm^3

11. Sabiendo que a 20°C las solubilidades en agua del KBr y del NaCl son respectivamente 65,2 g soluto/100 g solvente y 35,0 g soluto/100 g solvente, y suponiendo que la solubilidad de uno de ellos no influye sobre la del otro, calcular la mínima cantidad de agua necesaria para disolver, a 20°C, en forma conjunta, 5,00 g de KBr y 10,0 g de NaCl.

R: 28,6 g agua

11.3 *Equilibrio químico*

Comenzaremos a estudiar ahora, dentro de los sistemas en equilibrio, aquellos donde en el estado final aparecen especies que no tenían existencia previa en el estado inicial.

En estos sistemas, donde se producen reacciones químicas, ¿podemos pensar en un estado inicial: reactivos, y en un estado final: productos?; ¿podemos decir que ese estado final es de equilibrio? Para contestar estas preguntas analizaremos las siguientes experiencias:

Experiencia 1

En un recipiente cerrado de 1 dm^3 y a una temperatura de 445°C mezclamos un mol de $H_2(g)$ (incoloro) y un mol de $I_2(g)$ (púrpura). A medida que pasa el tiempo va disminuyendo el intenso color del contenido del recipiente porque se va formando HI(g) (incoloro). Llega un momento en

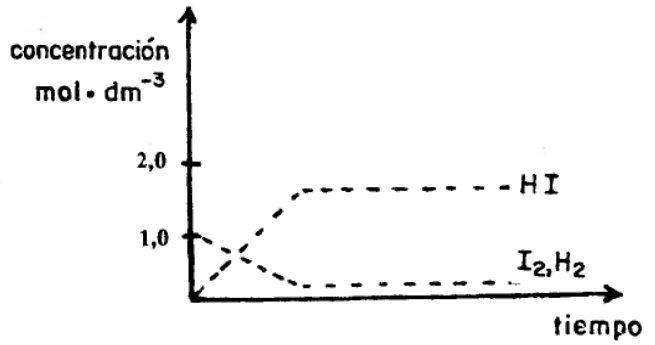
que se observa una intensidad de color constante en el tiempo. Al parecer la reacción

$$\underset{\text{púrpura}}{I_2(g)} + \underset{\text{incoloro}}{H_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{incoloro}}{2\,HI(g)}$$

se ha detenido. Midiendo la intensidad de color, se puede calcular la concentración final del producto HI formado y de los reactivos H_2 y I_2 que quedaron sin reaccionar. Experimentalmente verificamos que efectivamente estas concentraciones no cambian en función del tiempo. Registramos los valores obtenidos en el cuadro siguiente:

	Estado inicial	Estado final
I_2 (g) H_2 (g) HI (g)	1,0 mol 1,0 mol 0 mol	0,20 mol 0,20 mol 1,6 mol
	T = constante y	V = constante

Si hubiésemos determinado las concentraciones de H_2 (g), I_2 (g), HI (g) a medida que pasa el tiempo y hubiéramos graficado esos datos, la curva obtenida sería:



Se observa como disminuyen las concentraciones de yodo e hidrógeno y aumenta la concentración del yoduro de hidrógeno hasta que llega un momento en que las mismas no varían, por lo tanto se alcanzó un estado de equilibrio.

Experiencia 2

En otro recipiente cerrado de 1 dm^3 y a 445°C colocamos dos moles de HI (g) (incoloro). A medida que transcurre el tiempo, vemos aparecer

un color púrpura que va aumentando en intensidad hasta que verificamos constancia de color. ¿Qué es lo que ha sucedido? Aparentemente la reacción:

$$2\ HI(g) \longrightarrow I_2(g) + H_2(g)$$

se ha detenido y nuevamente se verifica que en el estado final el color no varía con el tiempo, mientras la temperatura permanezca constante. Se midieron las concentraciones de todas las especies existentes y se registraron en el siguiente cuadro:

	Estado inicial	Estado final
I_2 (g) H_2 (g) HI (g)	0 mol 0 mol 2,0 mol	0,20 mol 0,20 mol 1,6 mol
	T = constante y	V = constante

A pesar de haber partido en las experiencias 1 y 2 de diferentes estados iniciales, ambos sistemas han llegado al mismo estado final (igual temperatura, igual concentración), es decir que ambos sistemas llegaron al mismo estado de equilibrio.

¿Cómo reconocimos que el sistema alcanzó el mismo estado de equilibrio? ¿Es dinámico?

En la Introducción de este Capítulo verificamos que los equilibrios ejemplificados allí eran dinámicos.

Podemos diseñar una experiencia análoga a las ya utilizadas para determinar si el equilibrio químico es dinámico también.

El sistema formado por I_2 (g) con H_2 (g) y HI (g) en equilibrio no presenta radiactividad. Si le extraemos una pequeña cantidad de I_2 y lo sustituimos por I_2 marcado ($^{131}I_2$), al cabo de cierto tiempo encontramos algunas moléculas de HI (g) radiactivo, pese a que el sistema se mantuvo en el mismo estado de equilibrio. Por lo tanto, podemos concluir que el equilibrio químico es un equilibrio dinámico, representado en el presente caso por:

$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

Los resultados experimentales nos permiten concluir que cuando se lleva a cabo una reacción química, la conversión de una(s) sustancia(s) en otra(s) es a menudo incompleta, independientemente del tiempo que se deje evolucionar al sistema para que reaccione. ¿A qué se debe esta situación? A que se alcanza un estado de equilibrio dinámico, debido a que se produce simultáneamente la reacción directa: reactivos ⟶ productos, y la inversa: productos ⟶ reactivos; por lo tanto esta situación queda representada por:

$$\text{reactivos} \rightleftharpoons \text{productos}$$

Es probable que todos los procesos químicos se puedan producir en ambos sentidos (o sea reversiblemente). En aquellos casos donde la reacción inversa se verifica en mucho menor proporción que la directa decimos, habitualmente, que la reacción es *completa*.

Consideremos la reacción entre H_2 (g) y O_2 (g), introducidos en un recipiente cerrado en la proporción estequiométrica para dar agua. En determinadas condiciones experimentales se produce la reacción aparentemente completa:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l)$$

Sin embargo, puede determinarse experimentalmente que la reacción inversa también tiene lugar, aunque a temperatura ambiente no sea apreciable. Si la temperatura se eleva a 1500°C, la reacción inversa es significativa.

Una transformación se considera *reversible* cuando las condiciones son tales que la reacción directa y la inversa se producen en magnitud apreciable. En el ejemplo anterior, a 1500°C la reacción sería reversible. También en una reacción reversible, donde la situación no es tan clara como en las reacciones completas, se denominan reactivos a las sustancias indicadas a la izquierda de la ecuación que la representa .

Una misma reacción puede verificarse en forma completa o no, dependiendo esto de las condiciones en que se realiza. Por ejemplo, si en un recipiente abierto calentamos a 800°C $CaCO_3$(s), éste se descompone en CaO(s) y CO_2 (g). En estas condiciones, la descomposición es total, ya que el CO_2 (g) se separa del sistema y por lo tanto no puede producirse su combinación con el CaO (s) para dar $CaCO_3$ (s). El proceso queda representado por

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)\uparrow$$

Si realizamos esta descomposición en un recipiente cerrado a la misma temperatura, los productos permanecerán en contacto entre sí y a medida que se van acumulando reaccionan en sentido inverso, regenerando la sustancia inicial; por lo tanto, la reacción no es completa en ninguno de los dos sentidos. Se observa que el sistema alcanza un estado de equilibrio, en el cual coexisten CaO (s), CO_2 (g) y $CaCO_3$ (s).

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Una vez alcanzado el estado de equilibrio, la composición del sistema se mantiene constante con el transcurso del tiempo, siempre que no se alteren la temperatura y la presión.

Revisando los resultados de las experiencias 1 y 2 se nos plantea una inquietud: ¿los valores obtenidos en el estado de equilibrio serán casuales? Para resolver esta duda analizaremos más resultados experimentales, correspondientes al estado de equilibrio de diferentes sistemas.

Constante de equilibrio

Si introducimos butano en un recipiente de 1 dm^3 a 25°C, al cabo de cierto tiempo se verifica que además de butano existe metilpropano (isobutano), y que las concentraciones de ambos permanecen constantes en el transcurso del tiempo. Esto nos permite suponer que se alcanzó el equilibrio:

$$\underset{\text{butano}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{isobutano}}{CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3\,(g)}$$

Los resultados experimentales que se indican en el siguiente cuadro provienen de experiencias en las cuales se comenzó con diferentes concentraciones iniciales de butano (temperatura 25°C):

Experiencia N°	$[butano]_{equilibrio}$ (mol dm^{-3})	$[isobutano]_{equilibrio}$ (mol dm^{-3})
I	$2{,}86.10^{-3}$	$7{,}14.10^{-3}$
II	$5{,}71.10^{-3}$	$1{,}43.10^{-2}$
III	$1{,}43.10^{-2}$	$3{,}57.10^{-2}$
IV	$2{,}86.10^{-2}$	$7{,}14.10^{-2}$

Veamos si estos resultados esperimentales nos permiten encontrar alguna relación entre ellos.

Comparando los valores de $[butano]_{equilibrio}$ e $[isobutano]_{equilibrio}$ en las experiencias (I) y (IV), por ejemplo vemos que:

$[butano]_{eq.,IV} > [butano]_{eq.,I}$ y $[isobutano]_{eq.,IV} > [isobutano]_{eq.,I}$

Calculemos los valores del cociente entre las concentraciones de equilibrio del butano y las de isobutano en (I) y (IV)

$$\frac{[butano]_{eq,I}}{[butano]_{eq,IV}} = \frac{2{,}86 \cdot 10^{-3}}{2{,}86 \cdot 10^{-2}} = 0{,}1$$

$$\frac{[isobutano]_{eq,I}}{[isobutano]_{eq,IV}} = \frac{7{,}14 \cdot 10^{-3}}{7{,}14 \cdot 10^{-2}} = 0{,}1$$

El subíndice se refiere al número de experiencia.

Si hacemos lo mismo, por ejemplo, para los pares (I) y (II); (II) y (III):

$$\frac{[butano]_{eq,I}}{[butano]_{eq,II}} = \frac{2{,}86 \cdot 10^{-3}}{5{,}71 \cdot 10^{-3}} = 0{,}5$$

$$\frac{[isobutano]_{eq,I}}{[isobutano]_{eq,II}} = \frac{7{,}14 \cdot 10^{-3}}{1{,}43 \cdot 10^{-2}} = 0{,}5$$

$$\frac{[butano]_{eq,II}}{[butano]_{eq,III}} = \frac{5{,}71 \cdot 10^{-3}}{1{,}43 \cdot 10^{-2}} = 0{,}4$$

$$\frac{[isobutano]_{eq,II}}{[isobutano]_{eq,III}} = \frac{1{,}43 \cdot 10^{-2}}{3{,}57 \cdot 10^{-2}} = 0{,}4$$

Podríamos haberlo realizado también para los pares (I) y (III); (II) y (IV); (III) y (IV); hubiésemos llegado a la misma conclusión: existe igualdad entre los resultados de las relaciones entre las concentraciones de butano en el equilibrio e isobutano en el equilibrio para cada par de experiencias consideradas.

Generalizando para dos experiencias cualesquiera, a y b:

$$\frac{[butano]_{eq,a}}{[butano]_{eq,b}} = \frac{[isobutano]_{eq,a}}{[isobutano]_{eq,b}}$$

Por lo tanto también es válido que:

$$\frac{[isobutano]_{eq,a}}{[butano]_{eq,a}} = \frac{[isobutano]_{eq,b}}{[butano]_{eq,b}} = \frac{[producto]}{[reactivo]} = \text{constante, a una data temperatura}$$

Comprobémoslo:

$$\frac{[isobutano]_{eq,I}}{[butano]_{eq,I}} = \frac{7{,}14 \cdot 10^{-3}}{2{,}86 \cdot 10^{-3}} = 2{,}497 \cong 2{,}5$$

$$\frac{[isobutano]_{eq,II}}{[butano]_{eq,II}} = \frac{1{,}43 \cdot 10^{-2}}{5{,}71 \cdot 10^{-3}} = 2{,}504 \cong 2{,}5$$

$$\frac{[isobutano]_{eq,III}}{[butano]_{eq,III}} = \frac{3{,}57 \cdot 10^{-2}}{1{,}43 \cdot 10^{-2}} = 2{,}497 \cong 2{,}5$$

$$\frac{[isobutano]_{eq,IV}}{[butano]_{eq,IV}} = \frac{7{,}14 \cdot 10^{-2}}{2{,}86 \cdot 10^{-2}} = 2{,}497 \cong 2{,}5$$

Veamos si en otras experiencias obtenemos conclusiones similares. En un recipiente cerrado de 10,0 dm^3 a 102°C introducimos $SO_2Cl_2(g)$. Los resultados experimentales que se obtuvieron una vez alcanzado el equilibrio, para la reacción

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

aparecen en el siguiente cuadro:

Experiencia N°	$[SO_2Cl_2]_{eq}$ (mol dm^{-3})	$[Cl_2]_{eq}$ (mol dm^{-3})	$[SO_2]_{eq}$ (mol dm^{-3})
I	$1{,}70.10^{-4}$	$8{,}30.10^{-4}$	$8{,}30.10^{-4}$
II	$3{,}77.10^{-2}$	$1{,}24.10^{-2}$	$1{,}24.10^{-2}$
III	$8{,}18.10^{-2}$	$1{,}82.10^{-2}$	$1{,}82.10^{-2}$
IV	$1{,}92.10^{-1}$	$2{,}79.10^{-2}$	$2{,}79.10^{-2}$

Nuevamente queremos encontrar alguna relación entre las concentraciones de equilibrio de las especies existentes en el sistema. En la experiencia anterior encontramos que el cociente entre la concentración de producto y la concentración de reactivo en el equilibrio era constante, a una dada temperatura. En esta experiencia ¿podremos aplicar alguna relación similar?

Probaremos primero la relación:

$$\frac{[Cl_2]_{eq}}{[SO_2Cl_2]_{eq}}$$

Para las diferentes experiencias:

Experiencia	$[Cl_2]_{eq} / [SO_2Cl_2]_{eq}$	Valor
I	$8{,}30.10^{-4} / 1{,}70.10^{-4}$	4,90
II	$1{,}24.10^{-2} / 3{,}77.10^{-2}$	0,33
III	$1{,}82.10^{-2} / 8{,}18.10^{-2}$	0,22
IV	$2{,}79.10^{-2} / 1{,}92.10^{-1}$	0,14

Estos resultados no nos conducen a ninguna conclusión, pero como los productos de la reacción son Cl_2 y SO_2, probemos si la relación

$$\frac{[Cl_2]_{eq} + [SO_2]_{eq}}{[SO_2Cl_2]_{eq}} \quad \text{es constante.}$$

Como $[Cl_2]_{eq} = [SO_2]_{eq}$, los valores que se obtendrían serían los anteriores, multiplicados por el factor 2; por lo tanto, tampoco nos sirve esta relación.

Probemos con la siguiente:

$$\frac{[Cl_2]_{eq} \cdot [SO_2]_{eq}}{[SO_2Cl_2]_{eq}}$$

Experiencia	$[Cl_2]_{eq} \cdot [SO_2]_{eq} / [SO_2Cl_2]_{eq}$ (mol dm^{-3})	Valor
I	$(8{,}30.10^{-4})^2 / 1{,}70.10^{-4}$	$4{,}05.10^{-3}$
II	$(1{,}24.10^{-2})^2 / 3{,}77.10^{-2}$	$4{,}08.10^{-3}$
III	$(1{,}82.10^{-2})^2 / 8{,}18.10^{-2}$	$4{,}05.10^{-3}$
IV	$(2{,}79.10^{-2})^2 / 1{,}92.10^{-1}$	$4{,}05.10^{-3}$

Vemos que

$$\frac{[Cl_2]_{eq} \cdot [SO_2]_{eq}}{[SO_2Cl_2]_{eq}} = \text{constante, a una dada temperatura}$$

La constancia de este valor nos conduce a buscar más datos experimentales para comprobar si se puede obtener una ley general.

Volvamos a estudiar la reacción: $2\,HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$, pero esta vez a 425°C.

Experiencia Temperatura = 425°C	$[H_2(g)]_{eq}$ (mol dm^{-3})	$[I_2(g)]_{eq}$ (mol dm^{-3})	$[HI(g)]_{eq}$ (mol dm^{-3})
3	$1{,}8313.10^{-3}$	$3{,}1292.10^{-3}$	$17{,}671.10^{-3}$
4	$2{,}9070.10^{-3}$	$1{,}7069.10^{-3}$	$16{,}482.10^{-3}$
5	$4{,}5647.10^{-3}$	$0{,}7378.10^{-3}$	$13{,}544.10^{-3}$
6	$0{,}4789.10^{-3}$	$0{,}4789.10^{-3}$	$3{,}531.10^{-3}$
7	$1{,}1409.10^{-3}$	$1{,}1409.10^{-3}$	$8{,}410.10^{-3}$

Los resultados de las experiencias 3, 4 y 5 se obtuvieron una vez alcanzado el equilibrio, después de mezclar $H_2(g)$ y $I_2(g)$ en un recipiente cerrado. Los resultados de las experiencias 6 y 7 se obtuvieron una vez alcanzado el equilibrio, después de introducir HI(g) en un recipiente cerrado.

De este conjunto de datos intentamos obtener alguna conclusión. Calculemos con ellos el valor de la relación:

$$\frac{[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq}}{[HI]_{eq}}$$

Experiencia	$[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq} / [HI]_{eq}$ (mol dm^{-3})
3	$32{,}429.10^{-5}$
4	$30{,}105.10^{-5}$
5	$24{,}866.10^{-5}$
6	$6{,}495.10^{-5}$
7	$15{,}477.10^{-5}$

Estos valores no nos permiten extraer ninguna conclusión útil. Si tenemos en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$2\,HI\,(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2\,(g)$$

y, en lugar de la primera relación, calculamos la siguiente:

Experiencia	$[I_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq} / [HI]^2_{eq}$
3	$1{,}8351.10^{-2}$
4	$1{,}8265.10^{-2}$
5	$1{,}8359.10^{-2}$
6	$1{,}8390.10^{-2}$
7	$1{,}8403.10^{-2}$
	Promedio: $1{,}835.10^{-2}$

Vemos que esta relación sí tiene un valor constante, que denominaremos K, que a 425°C es igual a $1{,}84.10^{-2}$, y que es independiente de la forma en que se logró el equilibrio, ya sea como en las experiencias 3, 4 y 5, donde se mezcló $H_2(g)$ y $I_2(g)$, o las 6 y 7, donde se partió de HI(g) puro.

Esta relación K se denomina *constante de equilibrio* y tiene un valor único (a una dada temperatura), cualquiera sea la manera en que se haya alcanzado el estado de equilibrio.

Con muchas observaciones semejantes se ha podido generalizar la situación de equilibrio para una reacción química:

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons l\,L + m\,M$$

donde: A y B son los reactivos
L y M son los productos
a, b, l y m son los coeficientes estequiométricos respectivos.

Cuando a una determinada temperatura se llega a un estado de equilibrio existe una relación entre las concentraciones de reactivos y productos, llamada *constante de equilibrio*, y que se simboliza por K_c.

$$K_c = \frac{[L]^l_{eq} \cdot [M]^m_{eq}}{[A]^a_{eq} \cdot [B]^b_{eq}} \text{ (función de la temperatura)}$$

Esta es la expresión matemática de la llamada *ley del equilibrio químico*: para una reacción reversible cualquiera, en un estado de equilibrio, la relación entre el producto de las concentraciones molares de las sustancias que aparecen a la derecha en la ecuación química correspondiente y el producto de las concentraciones molares de las sustancias que aparecen a la izquierda de dicha ecuación, elevadas a los exponentes estequiométricos correspondientes, es igual a una constante llamada *constante de equilibrio*.

Nota: La expresión matemática de la constante de equilibrio fue obtenida utilizando datos experimentales (método empírico). Esta expresión puede deducirse a partir del conocimiento de funciones termodinámicas, como la energía libre (Capítulo 10). Dicha deducción excede el alcance de este texto. Cabe acotar que existe otra deducción menos rigurosa que será expuesta en el capítulo 13.

Cuando se trabaja con reacciones en fase gaseosa, se suele utilizar las presiones parciales de reactivos y productos en el equilibrio obteniendo la expresión K_p (constante de equilibrio planteada con presiones parciales):

$$K_p = \frac{p_{L_{eq}}^{l} \cdot p_{M_{eq}}^{m}}{p_{A_{eq}}^{a} \cdot p_{B}^{b}{}_{eq}}$$

donde: p_L es la presión parcial de L en el equilibrio
p_M es la presión parcial de M en el equilibrio
p_A es la presión parcial de A en el equilibrio
p_B es la presión parcial de B en el equilibrio

La unidad de presión habitualmente utilizada en K_p es atmósferas.

Nota: A una temperatura dada se encuentra experimentalmente que K_c y K_p varían no sólo con la temperatura, sino también con la concentración y la presión. Las concentraciones efectivas que hacen realmente constante el valor de K_c reciben el nombre de *actividades* y las que mantienen invariable el valor de K_p se denominan *fugacidades*. En soluciones diluidas, las actividades y las concentraciones molares de las sustancias son prácticamente iguales (numéricamente). Lo mismo ocurre entre las fugacidades y las presiones parciales cuando no se trabaja con presiones parciales muy elevadas.
La constante de equilibrio, cuando está expresada en actividades o fugacidades, depende exclusivamente de la temperatura (no de la concentración o de la presión), y es adimensional (no tiene unidades).
De aquí en adelante trabajaremos con K_c, calculada con datos de concentraciones molares y no de actividades, postulando que sólo depende de la temperatura y se utilizará el valor de K_c sin unidades.

Apliquemos estos conceptos en la resolución de problemas en sistemas homogéneos.

Ejemplo 4:

Determinar K_c para la descomposición del PCl_5 a 250°C. Después de calentar una cantidad de PCl_5 a 250°C en un recipiente de 12 dm^3, en el equilibrio el recipiente contiene 0,21 moles de PCl_5, 0,32 moles de PCl_3 y 0,32 moles de Cl_2.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Recordemos la expresión de K_c:

$$K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]}$$

en la cual todas las concentraciones corresponden al equilibrio. Reemplazando se obtiene:

$$K_c = \frac{\frac{0,32}{12} \cdot \frac{0,32}{12}}{\frac{0,21}{12}} = 0,041$$

Ejemplo 5:

Se mezclan a temperatura ambiente un mol de etanol y un mol de ácido etanoico. Una vez alcanzado el estado de equilibrio, la mezcla contiene 0,66 moles de etanoato de etilo y 0,66 moles de agua. Calcular la constante de equilibrio.

$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

Según la estequiometría de la reacción, un mol de etanol y un mol de ácido etanoico reaccionan para dar un mol de etanoato de etilo y un mol de agua. Por lo tanto, la cantidad de etanoato de etilo y de agua al final de la reacción será igual a la cantidad de ácido etanoico y de etanol que desapareció. Si llamamos x a la cantidad de moles de ácido etanoico y de etanol que desaparecieron, podemos establecer el siguiente cuadro:

	Etanol (mol)	Acido etanoico (mol)	Etanoato de etilo (mol)	Agua (mol)
Estado inicial	1,0	1,0	0	0
Estado final	$1-x_{eq}$	$1-x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

Al principio de la reacción, x vale 0; a medida que transcurre la reacción, va aumentando hasta que en el equilibrio alcanza el valor de x_{eq}. Como inicialmente la cantidad de etanol y de ácido etanoico presentes en el recipiente era de un mol, el valor que alcance x_{eq} no puede ser mayor que un mol. Por lo tanto, podemos decir que en este caso $0 < x_{eq} < 1$. .
Como en el equilibrio hay 0,66 moles de etanoato de etilo y de agua, $x_{eq} = 0,66$ y $1-x_{eq} = 0,33$. Resumiendo:

	Etanol (mol)	Acido etanoico (mol)	Etanoato de etilo (mol)	Agua (mol)
Estado inicial	1,0	1,0	0	0
Estado final	0,33	0,33	0,66	0,66

$$K_c = \frac{[\text{etanoato de etilo}] \cdot [\text{agua}]}{[\text{ácido etanoico}] \cdot [\text{etanol}]} = \frac{\frac{0,66}{V} \cdot \frac{0,66}{V}}{\frac{0,33}{V} \cdot \frac{0,33}{V}} = 4,0$$

Observemos que en este caso, en el cual, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, el número de moles de productos es igual al número de moles de reactivos, no es necesario conocer el volumen en el que ocurre la reacción para calcular K_c, ya que se simplifica en la expresión de la misma.

Hasta ahora nos hemos limitado a la discusión del equilibrio químico en sistemas homogéneos. Los mismos principios se pueden aplicar a equilibrios en sistemas heterogéneos, pero teniendo en cuenta que la concentración de cada sustancia se debe referir a la fase a la que pertenece.

Observemos qué ocurre cuando arden las brasas de carbón del asado. No es otra cosa que el proceso de combustión del carbón. La reacción principal es:

$$\underset{\text{(del carbón)}}{C(s)} + \underset{\text{(del aire)}}{O_2(g)} \longrightarrow CO_2(g)$$

El estado inicial es carbón sólido y aire (el carbón sólido para el asado está formado por el elemento C y sales minerales, que luego de arder forman cenizas). ¿Cuál será el estado final del sistema? ¿El sistema es abierto o cerrado?

Realicemos ahora este proceso en el laboratorio y en un recipiente cerrado. Podremos entonces escribir la ecuación correspondiente a la reacción que ahora se produce reversiblemente:

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

Queda entonces para este sistema cerrado la siguiente expresión de K_c

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[C] \cdot [O_2]}$$

En este sistema, la concentración de carbono en su fase es constante, ya que, aunque reacciona químicamente, si se agrega o se saca C del siste-

ma su concentración no puede variar, porque el número de moles de C por unidad de volumen (la fase sólida) depende exclusivamente del sólido. La concentración de carbono será

$$[C] = \frac{\text{moles de C}}{\text{volumen de C}}$$

Reemplazando en esta expresión número de moles de C en función de su masa atómica relativa, y volumen de C en función de su densidad, tenemos

$$[C] = \frac{m / Ar_C}{m / \delta} = \delta / Ar_C \text{ , donde m = masa de C}$$

Vemos entonces que la concentración de átomos de carbono depende de su densidad y no del número total de átomos de carbono. Como la densidad es constante cuando la temperatura es constante, podemos ordenar la ecuación de K_c y escribir:

$$K_c [C] = \frac{[CO_2]}{[O_2]} = K_c \text{ (constante)}$$

Veamos otro ejemplo analizado anteriormente:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_c = \frac{[CO_2].[CaO]}{[CaCO_3]}$$

$$K_c \cdot \frac{[CaCO_3]}{[CaO]} = [CO_2] = K_c'$$

Todas las concentraciones corresponden al estado de equilibrio, por lo tanto, cuando estudiemos *equilibrios heterogéneos*, al escribir la constante incorporamos al valor de K_c la concentración de los componentes del sistema cuyas concentraciones son constantes. La concentración de un componente en un sistema es constante si se trata de un sólido puro o un líquido puro.

Retomemos las experiencias N° 1 y 2 y calculemos en cada caso la K_c correspondiente.

Experiencia N°	Reacción	Estado final $[I_2]$ mol dm^{-3}	$[H_2]$ mol dm^{-3}	$[HI]$ mol dm^{-3}
1	$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	0,20	0,20	1,6
2	$2HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$	0,20	0,20	1,6

Experiencia 1

$$K_{c1} = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]} = \frac{(1,6)^2}{0,20 \cdot 0,20} = 64$$

Experiencia 2

$$K_{c2} = \frac{[I_2] \cdot [H_2]}{[HI]^2} = \frac{0,20 \cdot 0,20}{(1,6)^2} = 1,56 \cdot 10^{-2}$$

Observemos las expresiones de ambas K_c. Vemos que $K_{c1} = 1/K_{c2}$, relación que también se verifica numéricamente:

$$64 = 1/1,56 \cdot 10^{-2}$$

Dada la constante de equilibrio de una reacción, la inversa de dicho valor será la constante de equilibrio para la reacción inversa (ambas a la misma temperatura).

¿Qué nos indica el valor numérico de la constante de equilibrio? Tomemos de tablas valores de la constante de equilibrio para algunas reacciones:

i) $N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ $\quad K = 5,90.10^{-18}$ $\quad T = 298$ K

ii) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$ $\quad K = 1,59$ $\quad T = 986$ K

iii) $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $\quad K = 4,76.10^{48}$ $\quad T = 298$ K

La reacción i) tiene una $K = [N_2O_4] / [N_2] \cdot [O_2]^2$, cuyo valor numérico es muy pequeño ($5,90.10^{-18}$). Ese número es el resultado de un cociente cuyo numerador es muy pequeño respecto al denominador. En términos químicos, esto significa que en el equilibrio, a pesar de haberse producido una reacción química, es mucho mayor la concentración de los reactivos N_2 y O_2 que la del producto N_2O_4. En otras palabras, la tendencia que tiene el nitrógeno a reaccionar con el oxígeno es pequeña.

La reacción ii) tiene una $K = [H_2O] \cdot [CO] / [H_2] \cdot [CO_2]$ cuyo valor numérico es mucho mayor al anterior y cercano a 1. Esto significa que en el estado de equilibrio, la concentración de productos es muy parecida a la de los reactivos, y que, comparando los dos valores de K, esta última reacción ha producido mayor rendimiento que la anterior (el tratamiento es válido aunque comparemos valores de constantes a dos temperaturas diferentes).

En el caso iii), la constante $K = [CO_2] / [O_2] = 4,76.10^{48}$ tiene un valor numérico grande. Esto indica que la concentración de CO_2 en el equilibrio es mucho mayor que la de O_2 y que la reacción es casi completa.

Generalizando, dada una reacción química, a una temperatura dada, el valor numérico de su constante de equilibrio nos da idea de la relación entre la concentración de productos y la concentración de reactivos en el

equilibrio y expresa concisamente la tendencia de los reactivos a convertirse en productos.

Nota: El valor de K no tiene ninguna relación con el tiempo que tarda el sistema en llegar al estado de equilibrio.

Cálculo de concentraciones en el estado de equilibrio

En todas las experiencias hasta aquí realizadas conociamos las concentraciones de reactivos iniciales y mediamos las concentraciones de todas las especies químicas en equilibrio. En base a estos datos, calculamos K_c y verificamos su constancia. ¿Será posible predecir para una reacción a una determinada temperatura, conociendo la concentración inicial del sistema y el valor de K_c, cuáles serán las concentraciones en el equilibrio? Veámoslo.

Ejemplo 6:

¿Cuál será la composición del sistema en el equilibrio, si se hacen reaccionar 1,0 mol de I_2 y 1,0 mol de H_2 a 445°C, en un recipiente de 1,0 dm^3? Dato: $K_c = 64$.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI\ (g)$$

Llamemos x al número de moles de I_2 que desaparecen para formar HI. Como por cada mol de I_2 que reacciona, reacciona 1 mol de H_2, x será también el número de moles de H_2 que desaparecen para formar 2x moles de HI.

	I_2 (mol)	H_2 (mol)	HI (mol)
Estado inicial	1	1	0
Mientras transcurre la reacción	1-x	1-x	2x
Estado final	$1-x_{eq}$	$1-x_{eq}$	$2x_{eq}$

donde x_{eq} es la cantidad de moles de I_2 que desaparecen cuando se alcanza el equilibrio. Observando el cuadro anterior podemos afirmar que $1 > x_{eq} > 0$. ¿Por qué?

$$K_c = \frac{\left(\frac{2\,x_{eq}}{V}\right)^2}{\left(\frac{1-x_{eq}}{V}\right)\cdot\left(\frac{1-x_{eq}}{V}\right)} = \frac{4\,x_{eq}^2}{(1-x_{eq})^2} = 64$$

Esta ecuación cuadrática tiene dos soluciones que resultan de:

$$\frac{2\,x_{eq}}{1-x_{eq}} = +8 \qquad y \qquad \frac{2\,x'_{eq}}{1-x'_{eq}} = -8$$

La resolución de estas dos ecuaciones produce dos raíces, a saber

$$x_{eq} = 0,8 \qquad y \qquad x'_{eq} = 1,33$$

La raíz 1,33 no tiene sentido físico, pues se partió de 1,0 mol de I_2, 1,0 mol de H_2 y 0 moles de HI, por lo tanto, alcanzado el equilibrio tiene que haber reaccionado menos de 1 mol de I_2 y menos de 1 mol de H_2. De esto deducimos que la raiz que tiene sentido físico es

$$x = x_{eq} = 0,8$$

Nota: De ahora en adelante, cada vez que se hable de x, nos referimos a x_{eq}.

Por lo tanto, las concentraciones en el equilibrio serán:

$[I_2] = (1 - x)/V = (1 - 0;8)/V = 0,2$ mol dm^{-3}
$[H_2] = (1 - x)/V = (1 - 0,8)/V = 0,2$ mol dm^{-3}
$[HI] = 2x/V = 2.0,8/V = 1,6$ mol dm^{-3}

Comparando estos valores con los obtenidos experimentalmente (experiencia N° 1), vemos que coinciden.

Ejemplo 7:

Dada la siguiente reacción $2\ HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$, a 445°C, averiguar cuáles son las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio. Dato: $K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$. La concentración inicial de HI es 2,0 mol dm^{-3}.

Si observamos la ecuación estequiométrica, vemos que por cada mol de I_2 e H_2 formados, se descomponen 2 moles de HI.

	HI	I_2	H_2
Estado inicial (moles)*	2	0	0
Estado final (equilibrio) (moles)*	2 - 2x	x	x

* Supusimos que el volumen del recipiente es 1 dm^3

Planteamos K_c y reemplazamos por las concentraciones en el equilibrio:

$$K_c = \frac{[I_2].[H_2]}{[HI]^2} = \frac{(x/V)\cdot(x/V)}{\frac{(2-2x)^2}{V^2}} = \frac{x^2}{(2-2x)^2} = 1{,}56 \cdot 10^{-2}$$

Resolviendo esta ecuación cuadrática resulta

$$x_1 = -0{,}33 \qquad x_2 = 0{,}20$$

Solamente x_2 tiene sentido físico (¿por qué no x_1?), por lo tanto las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[HI] = (2 - 2x) / V = 1{,}6 \text{ mol dm}^{-3}$$
$$[I_2] = x / V = 0{,}20 \text{ mol dm}^{-3}$$
$$[H_2] = x / V = 0{,}20 \text{ mol dm}^{-3}$$

Si comparamos estos resultados con los correspondientes a la experiencia N° 2, vemos que coinciden.

¿Cómo evoluciona un sistema que en su estado inicial contiene todas las especies que intervienen en la reacción, reactivos y productos? Esta situación se aclarará con un ejemplo.

Ejemplo 8:

En un recipiente cerrado de 1,0 dm^3 se introducen 1,0 mol de $H_2(g)$, 2,0 moles de I_2 y 3,0 moles de HI. ¿Cuál será la concentración de cada componente en el equilibrio, a 445°C? Dato: para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g), \; K_c = 64$$

La relación $[HI]^2_{eq} / [I_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq} = K_c = 64$ es válida cuando nos referimos a las concentraciones en el estado de equilibrio; podemos además definir la relación

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[I_2] \cdot [H_2]}$$

donde ahora estas concentraciones corresponden a valores distintos de la situación de equilibrio; su valor irá variando desde el inicial hasta que al alcanzar el estado de equilibrio coincide con K_c.

Calculemos el valor inicial de la relación Q_c

$$Q_c = \frac{[HI]^2_{inicial}}{[H_2]_{inicial} \cdot [I_2]_{inicial}} = \frac{(3{,}0)^2/V^2}{(1{,}0/V)\cdot(2{,}0/V)} = 4{,}5$$

Para aumentar este valor de 4,5 y alcanzar el valor de K = 64, debe aumentar el numerador y disminuir el denominador. Entonces, la reacción que ocurrirá, con estas concentraciones iniciales, será la reacción directa:

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI\,(g)$$

Podemos generalizar este concepto de la siguiente manera:

Cuando $Q_c > K_c$, el sistema evoluciona hacia los reactivos.
Cuando $Q_c < K_c$, el sistema evoluciona hacia los productos.
Cuando $Q_c = K_c$, el sistema está en estado de equilibrio.

Volviendo a nuestro ejemplo:

	$[H_2]$ (mol dm^{-3})	$[I_2]$ (mol dm^{-3})	[HI] (mol dm^{-3})
Estado inicial	1,0	2,0	3,0
Estado final	1,0 − c	2,0 − c	3,0 + 2c

donde c es el número de moles por unidad de volumen de H_2 o de I_2 que desaparecen.

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(3{,}0 + 2c)^2}{(1{,}0 - c).(2{,}0 - c)} = 64$$

Resolviendo esta ecuación tenemos:

$$c_1 = 2{,}65 \quad ; \quad c_2 = 0{,}75$$

c_2 es la raíz que tiene sentido físico.

Finalmente, las concentraciones en el equilibrio serán:

$[HI] = 4{,}5$ mol dm^{-3}; $[H_2] = 0{,}25$ mol dm^{-3}; $[I_2] = 1{,}3$ mol dm^{-3}

Principio de Le Chatelier y Equilibrio Químico

Cuando analizamos el Principio de Le Chatelier, lo ejemplificamos con un equilibrio de solubilidad y un equilibrio de cambio de fase. Veremos ahora como este principio es también aplicable a un equilibrio químico.

a) Agregado de reactivos o productos.

En la experiencia N° 1, partiendo de I_2 e H_2 a 445°C, se llegó a un estado de equilibrio en el cual teníamos 0,20 moles de H_2 y 1,60 moles de HI en 1 dm^3. ¿Qué sucederá si le agregamos una cantidad cualquiera de I_2, por ejemplo 0,10 moles, manteniendo la temperatura constante?

Según el principio de Le Chatelier, el sistema evolucionará hacia un nuevo estado de equilibrio. ¿Cómo estará formado el sistema en ese nuevo estado de equilibrio?

i) ¿Variará el valor de la constante de equilibrio?

ii) ¿La concentración de hidrógeno será mayor, menor o igual a la anterior?

iii) ¿La concentración de yodo será mayor, menor o igual a la anterior?

Tratemos de responder en forma cualitativa.

i) Dado que el valor numérico de la constante de equilibrio sólo depende de la temperatura y ésta se mantuvo constante durante toda la experiencia, podemos afirmar que K_c no varió.

ii) e iii) Siendo K_c igual a $[HI]^2 / [I_2] \cdot [H_2]$, al aumentar $[I_2]$, que figura en el denominador, deberá forzosamente aumentar [HI] y disminuir $[H_2]$ para mantener la constancia de K_c.

Analicemos ahora el mismo ejemplo desde un punto de vista cuantitativo.

	$[I_2]$ (mol dm^{-3})	$[H_2]$ (mol dm^{-3})	[HI] (mol dm^{-3})
Estado inicial	0,20 + 0,10 = 0,30	0,20	1,60
Estado final	0,30 − c	0,20 − c	1,60 + 2 c

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2].[I_2]}$$

$$K_c = \frac{(1,60 + 2c)^2}{(0,30 - c) \cdot (0,20 - c)} = 64$$

Resolviendo esta ecuación cuadrática tenemos:

$$c_1 = 0,035 \quad \text{y} \quad c_2 = 0,605$$

c_2 no tiene sentido físico. ¿Por qué?

Entonces: $[I_2] = 0,30 - 0,035 = 0,265$ mol dm^{-3} $\cong 0,27$ mol dm^{-3}
$[H_2] = 0,20 - 0,035 = 0,165$ mol dm^{-3} $= 0,17$ mol dm^{-3}
$[HI] = 1,7$ mol dm^{-3}

Tal como lo habíamos previsto en forma cualitativa, la concentración de HI aumentó (pasó de 1,60 mol dm^{-3} a 1,7 mol dm^{-3}) y disminuyó la concentración de hidrógeno (es decir pasó de 0,20 mol dm^{-3} a 0,17 mol dm^{-3}).

Si en el recipiente del experimento N° 1, en lugar de 0,10 moles de H_2 se hubiese agregado HI, a temperatura constante, ¿qué hubiera ocurrido?

b) Influencia de la temperatura.

En todo lo analizado en este capítulo se ha insistido en el hecho de que el valor de la constante de equilibrio para una determinada reacción depende

exclusivamente de la temperatura. Para analizar qué ocurre con la variación de la temperatura veamos los siguientes ejemplos:

i) La reacción

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ es endotérmica cuando ocurre de izquierda a derecha. Si se eleva la temperatura del sistema, éste, según lo expresado por el principio de Le Chatelier, evoluciona intentando contrarrestar esa perturbación, es decir, tiende a disminuir la temperatura; para ello debe absorber calor. Esto significa que evoluciona en el sentido de formación de productos.

Experimentalmente se comprueba que para esta reacción, al aumentar la temperatura, aumenta el valor de K_c.

T(°C)	K_c
25	0,141
65	2,80

ii) La reacción $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$ es exotérmica de izquierda a derecha. Apliquemos el principio de Le Chatelier: al aumentar la temperatura del sistema, éste tiende a disminuirla y para ello debe absorber calor, evolucionando en este caso de productos a reactivos. Esto significa que al aumentar T, disminuye el valor de K_c.

T(°C)	K_c
350	1102
400	303
450	90

¿Qué ocurrirá en un sistema que contenga $N_2(g)$, $H_2(g)$ y $NH_3(g)$ en equilibrio, si disminuimos la temperatura? ¿Cómo variarán las concentraciones de las especies presentes en el equilibrio?

Guía de estudio

1. Representar la curva de concentración en función del tiempo para los reactivos y los productos en una reacción química a) completa, b) incompleta.
2. ¿Cuándo se considera que una reacción es reversible?
3. Enunciar la Ley del Equilibrio Químico y escribir su expresión matemática.
4. Establecer la expresión de la constante de equilibrio K_c para las reacciones
   a) $A(l) + 2\,B(l) \rightleftharpoons 2\,C(l) + D(l)$
   b) $A(l) + 2\,R(s) \rightleftharpoons 2\,C(l) + E(l)$
   siendo en a) todas las sustancias solubles entre sí en todas las proporciones y en b) R insoluble en A, C y E.
5. Si para una reacción la constante de equilibrio es K_c, ¿cómo se calcula la constante para la reacción inversa?
6. Indicar en qué sentido evoluciona un sistema si
   a) aumenta la temperatura
   b) aumenta la concentración de uno de los reactivos.
   En ambos casos se mantienen constantes las otras variables.
7. Si un sistema en equilibrio, al aumentar la temperatura, evoluciona de izquierda a derecha, indicar:
   a) ¿En qué sentido la reacción es endotérmica?
   b) ¿Cómo varía (aumenta o disminuye) K_c al disminuir la temperatura?

Ejercitación

1. Un sistema contiene 0,28 moles de N_2O_4 y 0,00112 moles de NO_2 en 400 cm^3 de cloroformo a 8°C, encontrándose en estado de equilibrio. Calcular el valor de K_c, teniendo en cuenta que la reacción involucrada es

$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2\,(g)$$

   (Ambas especies son totalmente solubles en cloroformo).

   R: $K_c = 1{,}12.10^{-5}$

2. A una temperatura dada se colocan 1,80 g de agua y 5,68 g de cloro en un matraz de 2,00 dm^3. Se establece el equilibrio

$$2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2(g) \rightleftharpoons 4\,HCl(g) + O_2(g)$$

   obteniéndose una concentración final de O_2 (g) igual a 0,48 g dm^{-3}. Calcular el valor de K_c.
   Datos: $Mr_{H_2O} = 18{,}0$; $Mr_{Cl_2} = 71{,}0$; $Mr_{HCl} = 36{,}5$; $Mr_{O_2} = 32{,}0$

   R: $K_c = 4{,}9$

3. Se estudia la siguiente reacción:

$$A(s) + B(g) \rightleftharpoons 2\,C(g) + 2\,D(g)$$

   En un recipiente cerrado de 0,50 dm^3 se colocan 3,0 moles de B(g), 2,0 moles de A(s) y 2,0 moles de C(g) y se permite que la reacción llegue al equilibrio. Cuando esto sucede se encuentran presentes 0,60 moles de D(g). Calcular:
   a) cuántos moles de B(g) hay en el equilibrio
   b) el valor de K_c.

   R: a) 2,7 moles
   b) $K_c = 7{,}2$

4. A 20°C, la reacción

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

   tiene un valor de $K_c = 4{,}00$.

¿Cuántos moles de etanoato de etilo hay en el equilibrio si se mezclan 3,00 moles de etanol con 1,00 mol de ácido etanoico? Todas las sustancias son líquidas a la temperatura de la reacción.

R: 0,90 moles

5. La constante de equilibrio K_c para la reacción:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$$

a 700°C es 55,0. Si la concentración inicial de cada uno de los reactivos es 2,55 mol dm^{-3}, calcular las concentraciones en el equilibrio de todas las sustancias involucradas en la reacción.

R: $[H_2] = [I_2] = 0{,}54$ mol dm^{-3}
$[HI] = 4{,}02$ mol dm^{-3}

6. Utilizando el valor de K_c obtenido en el problema 1, calcular:
   a) El número de moles de N_2O_4 y NO_2 presentes en el equilibrio después de disolver 0,75 moles de N_2O_4 en 1500 cm^3 de cloroformo.
   b) Las concentraciones de cada especie en el equilibrio.

R: a) $3{,}54.10^{-3}$ moles de NO_2
0,748 moles de N_2O_4
b) $[NO_2] = 2{,}36.10^{-3}$ mol dm^{-3}
$[N_2O_4] = 0{,}499$ mol dm^{-3}

7. Se desea obtener en un recipiente de 5,00 dm^3 a 500 K una concentración en el equilibrio de PCl_5 (g) de 0,400 mol dm^{-3}.
   a) Calcular cuántos moles de PCl_5 (g) es necesario introducir inicialmente en dicho recipiente, teniendo en cuenta que la reacción involucrada es:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

con un valor de $K_c = 0{,}0224$ (500 K)
   b) Repetir el cálculo, considerando que inicialmente existen en el sistema 2,00 moles de cloro.

R: a) 2,47 moles
b) 2,11 moles

8. La constante de equilibrio K_c de la reacción

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$$

es 0,227 a 2000 K.
   a) Calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio cuando se mezclan 1,00 mol de CO y 1,00 mol de H_2O en un recipiente cuyo volumen es 2,00 dm^3.

   b) Suponer que se añade 1,00 mol de H_2 al sistema descripto en a); una vez que llegó al estado de equilibrio, calcular las nuevas concentraciones.
   c) Discutir los resultados obtenidos en a) y en b).

R: a) $[CO] = [H_2O] = 0{,}34$ mol dm^{-3}
$[H_2] = [CO_2] = 0{,}16$ mol dm^{-3}
b) $[CO] = [H_2O] = 0{,}43$ mol dm^{-3}
$[H_2] = 0{,}57$ mol dm^{-3}
$[CO_2] = 0{,}072$ mol dm^{-3}

9. Se dejan reaccionar 15 g de etanoato de etilo, 15 g de ácido etanoico, 135 g de agua y 30 g de etanol en un recipiente a 20°C. (Ver ecuación en el problema N° 4.)
   a) ¿En qué sentido tendrá lugar la reacción?
   b) ¿Debe conocerse el volumen del recipiente para resolver el problema?
   c) ¿Cuántos gramos de cada sustancia estarán presentes en el equilibrio?

Datos: $K_c = 4{,}00$ (20°C)
$Ar_C = 12{,}0$; $Ar_H = 1{,}00$; $Ar_O = 16{,}0$

R: c) Etanol 32 g,
ácido etanoico 18 g,
etanoato de etilo 10 g y
agua 134 g.

10. En un recipiente de 5,00 dm^3, que inicialmente contiene 1,50 moles de HI (g), se agregan 0,030 moles de I_2 (g) y 0,30 moles de H_2 (g) a 445°C. Calcular las concentraciones de las tres especies en el equilibrio, teniendo en cuenta que la reacción involucrada es:

$$H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ HI\ (g)$$

con un valor de $K_c = 64$ (445°C)

R: $[I_2] = 0{,}017$ mol dm^{-3}
$[H_2] = 0{,}071$ mol dm^{-3}
$[HI] = 0{,}278$ mol dm^{-3}

11. Un recipiente de 5,00 dm^3 a 1100 K contiene 5,00 g de carbono, 2,00 moles de dióxido de carbono y 1,20 moles de monóxido de carbono. Sabiendo que la reacción

$$CO_2\ (g) + C\ (s) \rightleftharpoons 2\ CO\ (g)$$

tiene una $K_c = 0{,}0888$ (1100 K), determinar:
   a) Si el sistema está o no en equilibrio.
   b) Si no lo está, ¿en qué sentido procederá la reacción?

c) Las concentraciones en el equilibrio.
d) ¿Cómo evolucionaría el sistema si el volumen del recipiente se pudiera expandir a 10,0 dm^3? Justificar cualitativamente.

R: c) $[CO] = 0{,}194$ mol dm^{-3}
$[CO_2] = 0{,}423$ mol dm^{-3}

12. La constante de equilibrio del sistema:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es 0,0224 a 500 K y 33,3 a 760 K
a) Indicar a qué temperatura es más estable el PCl_5.
b) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

R: a) 500 K

13. A la mezcla obtenida en el problema N° 6 se le agregan 100 cm^3 de cloroformo.
a) ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio?
b) ¿Cuáles serán las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 en el equilibrio?
c) Sabiendo que la reacción es endotérmica, ¿cómo debe variar K_c al disminuir la temperatura?

R: b) $[NO_2] = 2{,}28.10^{-3}$ mol dm^{-3}
$[N_2O_4] = 0{,}47$ mol dm^{-3}

14. Para la reacción

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2 + CO_2(g)$$

se cumple la siguiente relación entre K_c y temperatura:

T (K)	K_c
600	31,6
850	3,156
1100	1,00

En un recipiente de volumen constante mantenido a 850 K, hay 5,00 moles de agua, 0,500 moles de monóxido de carbono, 3,00 moles de hidrógeno y 2,63 moles de dióxido de carbono.
a) ¿Está en equilibrio el sistema?
b) Si se enfría hasta 600 K, ¿cómo evoluciona? Calcular cuántos moles de cada sustancia habrá en el equilibrio.
c) Si se calienta hasta 1100 K, ¿hacia dónde se desplazará la reacción?
d) ¿La reacción es endotérmica o exotérmica? Justificar.

R: b) 4,57 moles de agua
0,073 moles de CO
3,06 moles de CO_2
3,43 moles de H_2

CAPÍTULO 12

SISTEMAS EN EQUILIBRIO. PARTE II

Lo tratado hasta aquí sobre el tema del equilibrio químico abarca conceptos muy generales, aplicables a cualquier reacción.

Nos interesa ahora analizar el equilibrio que se establece en soluciones acuosas líquidas que contienen electrolitos.

Estudiaremos sistemas donde se establecen:

i) equilibrios entre una sal sólida poco soluble y sus iones en solución.
ii) equilibrio de ionización del agua y de disoluciones de sustancias ácidas y/o básicas en agua (equilibrio ácido base).

12.1 *Producto de solubilidad*

Anteriormente discutimos el fenómeno de solubilidad desde un punto de vista de equilibrio de fases y no incluimos los sistemas en los que se establecen equilibrios iónicos. Analizaremos ahora el equilibrio en un sistema compuesto por una sal poco soluble en agua y sus correspondientes iones en solución.

Para conocer la concentración de iones en una solución saturada, a una dada temperatura, podemos utilizar datos de solubilidad registrados en tablas.

¿Podemos calcular una constante de equilibrio, K_c, a partir de esos datos?

Si de tablas obtenemos el valor de la solubilidad molar (S) del AgCl en agua, a 25°C, que es igual a $1{,}30.10^{-5}$ M, y representamos el equilibrio de dicha sal

$$AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) \qquad 12.1$$

podemos afirmar que $[Ag^+] = [Cl^-] = S$.

La constante de equilibrio será:

$$K_c = \frac{[Ag^+].[Cl^-]}{[AgCl]}$$

Como la concentración de AgCl sólido es constante en su propia fase, podemos escribir:

$$K_c \cdot [AgCl] = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = K_{ps}$$

y esta constante se denomina *producto de solubilidad* del AgCl. Se simboliza con K_{ps}. Las concentraciones están siempre expresadas en mol dm^{-3}. Como toda constante de equilibrio, el valor de K_{ps} se modificará con la temperatura.

$$K_{psAgCl,25°C} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}30.10^{-5} \cdot 1{,}30.10^{-5} = 1{,}69.10^{-10}$$

En general, la expresión $[Ag^+].[Cl^-]$ se llama producto iónico. El producto iónico será igual al producto de solubilidad cuando la solución se halle en equilibrio con exceso de sólido.

Ejemplo 1:

A $2{,}5.10^{-5}$ moles de AgCl se le agrega agua hasta completar 2,5 dm^3 y se agita hasta disolución total, siendo la temperatura 25°C.

i) ¿Cuánto valdrá el producto iónico del AgCl?

ii) Comparar el producto iónico con el producto de solubilidad a esa temperatura.

i) Cuanto disolvemos AgCl en agua se ioniza en Ag^+ y Cl^- (ecuación 12.1). Cómo por cada mol de AgCl que se disuelve se obtiene un mol de ion Ag^+ y un mol de ion Cl^-, una vez disuelta la sal tendremos:

$$[Cl^-] = \frac{2{,}5.10^{-5} \text{ mol}}{2{,}5 \text{ dm}^3} = 1{,}0.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

e igual concentración de Ag^+. El producto iónico será:

$$[Ag^+].[Cl^-] = 1{,}0.10^{-5} \cdot 1{,}0.10^{-5} = 1{,}0.10^{-10}$$

ii) Considerando que a esa temperatura $K_{ps} = 1{,}69.10^{-10}$, se observa que el producto iónico es menor. ¿Qué tipo de solución se formó? ¿Será saturada o no saturada? ¿Por qué?

Si a esa solución obtenida le seguimos agregando AgCl (s), el producto iónico irá aumentando desde $1{,}0.10^{-10}$ hasta que iguale al producto de solubilidad. Luego aparecerá AgCl precipitado para establecer el equilibrio 12.1.

Ejemplo 2:

Si a 1,0 dm^3 de la solución que contiene $1{,}0.10^{-5}$ mol dm^{-3} de AgCl se le agregan $3{,}0.10^{-5}$ moles de AgCl. ¿Cuántos moles se disolverán y cuántos quedarán sin disolver?

La concentración máxima que puede tenerse en solución, a esa temperatura, es $1{,}3.10^{-5}$ mol dm^{-3}. Si la solución contiene ya $1{,}0.10^{-5}$ mol dm^{-3} se disolverán $0{,}3.10^{-5}$ mol dm^{-3} y quedarán sin disolver $2{,}7.10^{-5}$ mol dm^{-3}.

Si observamos los valores de producto de solubilidad para algunos electrolitos comunes, vemos que en general son muy pequeños. ¿Qué significado físico tienen esos valores tan pequeños?

Tabla 12.1

Productos de solubilidad de electrolitos comunes en agua (a 25°C)

$PbCl_2$	$1{,}6.10^{-5}$	CaF_2	$4{,}0.10^{-11}$
$MgCO_3$	$1{,}0.10^{-5}$	AgBr	$5{,}2.10^{-13}$
$Ca(OH)_2$	$3{,}7.10^{-6}$	$Mn(OH)_2$	$1{,}0.10^{-13}$
BaF_2	$1{,}0.10^{-6}$	AgI	$8{,}3.10^{-17}$
$PbSO_4$	$1{,}7.10^{-8}$	$Fe(OH)_3$	$8{,}0.10^{-40}$

Ejemplo 3:

El MgF_2 tiene un $K_{ps} = 6{,}60.10^{-9}$ a 25°C. Calcular la solubilidad de la sal en agua a esa temperatura.

$$MgF_2 \text{ (s)} \rightleftharpoons Mg^{2+} \text{ (aq)} + 2\ F^- \text{ (aq)}$$

Si llamamos S a la concentración molar de iones Mg^{2+},

$$[F^-] = 2\ S, \text{ porque } [F^-] = 2\ [Mg^{2+}]$$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 6{,}60.10^{-9}$$

$$K_{ps} = S.(2\ S)^2 = 4\ S^3 \qquad \text{de donde se deduce que}$$

$$S = 1{,}18.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Ejemplo 4:

Dados los correspondientes productos de solubilidad, indicar cuál de estas dos sales, CaF_2 o AgCl, es más soluble a 25°C.

El AgCl presenta un valor de $K_{ps} = 1{,}69.10^{-10}$. El equilibrio corres-

pondiente está indicado en la ecuación 1.

Si llamamos S a la solubilidad molar de la sal

$$S = [Ag^+] = [Cl^-]$$

Por lo tanto

$$K_{ps} = [Ag^+].[Cl^-] = S \,.\, S = S^2$$

Entonces $[Ag^+] = S = 1{,}30.10^{-5}$ mol dm^{-3}

Para el CaF_2, cuyo K_{ps} es $4{,}00.10^{-11}$

$$CaF_2\,(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\,(aq) + 2\,F^-\,(aq)$$

Si S es la solubilidad molar de la sal, entonces

$[Ca^{2+}] = S \;;\; [F^-] = 2\,S$

$K_{ps} = [Ca^{2+}].[F^-]^2 = S.(2\,S)^2 = 4\,S^3$, de donde

$$[Ca^{2+}] = S = 2{,}15.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Si comparamos ambos resultados verificamos que el CaF_2 es más soluble que el AgCl, a pesar de ser menor el valor de su producto de solubilidad.

En general, para poder establecer si una sal es más soluble que otra, debemos comparar los valores de sus solubilidades molares y no los de sus productos de solubilidad.

Efecto del ion común

Si a 1,0 dm^3 de solución acuosa saturada de AgCl en contacto con sólido a 25°C, se le agregan 0,20 moles de NaCl (s), que se disuelven totalmente, ¿cuál será la concentración de Ag^+ en solución (consideremos que no se modifica el volumen)?

$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

Además, el NaCl disuelto se encuentra totalmente disociado,

$$NaCl\,(s) \longrightarrow Na^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

Las concentraciones de los iones en el equilibrio serán

$[Ag^+] = S'$ (donde S' es la solubilidad molar del AgCl en las nuevas condiciones)

$[Na^+] = 0{,}20$ mol dm^{-3}

$[Cl^-] = S' + 0{,}20$

(en este caso se tiene en cuenta el aporte de la sal poco soluble AgCl y el de la totalmente disuelta NaCl).

Como $K_{ps} = [Ag^+].[Cl^-]$ en cualquier condición, mientras exista solución saturada,

$$K_{ps} = S'.(S' + 0{,}20) = 1{,}69.10^{-10}$$

Recordemos que, como estamos agregando un exceso de producto, ion Cl^-, por el Principio de Le Chatelier debemos esperar un desplazamiento del equilibrio de solubilidad hacia los reactivos, es decir, un aumento en la cantidad de precipitado, o sea una disminución de la solubilidad del AgCl.

Este efecto se conoce como *efecto del ion común*, que origina para una sal poco soluble una disminución de su solubilidad por la presencia de una fuente adicional de alguno de los iones de la sal.

Por lo antedicho esperaremos que S' sea menor que $1{,}3.10^{-5}$ mol dm^{-3} y por lo tanto mucho menor que 0,20 mol dm^{-3}.

Entonces, si $S' << 0{,}20$ mol dm^{-3}

$$K_{ps} = S'.(S' + 0{,}20) \cong S'\,(0{,}20) = 1{,}69.10^{-10}$$

de donde $$S' = 8{,}4.10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

Comprobamos que, para una dada temperatura, el valor de S' es mucho menor que el valor correspondiente de S en agua.

$$8{,}4.10^{-10} \text{ mol dm}^{-3} << 1{,}3.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

¿Qué ocurre cuando se mezclan dos soluciones cuyos iones pueden formar una sal poco soluble? ¿Cómo averiguamos si aparece o no precipitado?

Ejemplo 5:

A 25°C, el producto de solubilidad del $CaSO_4$ es $1{,}2.10^{-6}$. Si mezclamos 250 cm^3 de una solución $2{,}0.10^{-3}$ M de Na_2SO_4 con 150 cm^3 de una solución $1{,}0.10^{-2}$ M de $CaCl_2$, ¿se formará precipitado? Consideramos los volúmenes aditivos.

Debemos, teniendo en cuenta los efectos de dilución, calcular las concentraciones iniciales de Ca^{2+} y SO_4^{2-}.

$$[Ca^{2+}] = \frac{150\ cm^3\ .\ 1{,}0.10^{-2}\ M}{400\ cm^3} = 3{,}8.10^{-3}\ M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{250\ cm^3\ .\ 2{,}0.10^{-3}\ M}{400\ cm^3} = 1{,}2.10^{-3}\ M$$

Si calculamos el producto iónico, $[Ca^{2+}].[SO_4^{2-}] = 4{,}6.10^{-6}$, y lo comparamos con el valor del producto de solubilidad a esa temperatura, verificamos que supera este valor, por lo que aparece precipitado, ¿por qué?

En el caso que el producto iónico hubiera sido menor que el producto de solubilidad no se hubiera formado precipitado.

Guía de estudio

1. a) ¿Qué se entiende por producto iónico de una sal? ¿A una determinada temperatura, el producto iónico es constante?
   b) ¿Qué se entiende por producto de solubilidad, K_{ps}, de una sal poco soluble? ¿Su valor es función de la temperatura?
2. ¿Por qué no aparece la concentración de la fase sólida en la expresión de K_{ps}?
3. ¿A qué se denomina efecto del ion común? ¿Qué influencia tiene sobre la solubilidad?
4. ¿Cómo deben ser entre sí los valores de producto iónico y de K_{ps} para que aparezca precipitado cuando se mezclan dos soluciones?

Ejercitación

1. La concentración de ion Ag^+ en una solución saturada de oxalato de plata ($Ag_2C_2O_4$) es $2{,}2.10^{-4}$ M. Calcular el K_{ps}.

   R: $5{,}3.10^{-12}$

2. En una solución acuosa saturada de La $(IO_3)_3$, cuya concentración en ion IO_3^- es $2{,}1.10^{-3}$ M a 25°C,
   a) calcular la concentración de ion La^{3+}.
   b) calcular el K_{ps}.

   R: a) $[La^{3+}] = 7{,}0.10^{-4}$ M;
   b) $K_{ps} = 6{,}5.10^{-12}$

3. Dadas las solubilidades de las siguientes sales en agua a 25°C, calcular el K_{ps} de cada una de ellas.
   a) $PbSO_4$ 0,0396 g dm^{-3}
   b) CaC_2O_4 0,0055 g dm^{-3}
   c) CaF_2 0,0168 g dm^{-3}

   Datos: $Ar_{Pb} = 207$; $Ar_S = 32{,}0$; $Ar_O = 16{,}0$; $Ar_{Ca} = 40{,}0$; $Ar_C = 12{,}0$; $Ar_F = 19{,}0$

   R: a) $1{,}71.10^{-8}$;
   b) $1{,}85.10^{-9}$;
   c) $4{,}00.10^{-11}$

4. En un recipiente se tienen 750 cm^3 de una solución que contiene $1{,}5.10^{-4}$ moles de Ra^{2+}. Calcular la concentración de ion SO_4^{2-} que se debe sobrepasar para que aparezca precipitado de $RaSO_4$.

   Dato: $K_{ps}\ RaSO_4 = 4{,}0.10^{-11}$

   R: $2{,}0.10^{-7}$ M

5. El producto de solubilidad del $PbSO_4$ es $1{,}7.10^{-8}$ a 25°C. Calcular la solubilidad molar de dicha sal en:

   a) Agua.
   b) Una solución 0,10 M de $Pb(NO_3)_2$.
   c) Una solución 0,010 M de Na_2SO_4.

   R: a) $1{,}3.10^{-4}$ M ;
   b) $1{,}7.10^{-7}$ M
   c) $1{,}7.10^{-6}$ M

6. Calcular la solubilidad molar del PbF_2 a 25°C en :

   a) Una solución 0,050 M de $Pb(NO_3)_2$.
   b) Una solución 0,10 M de NaF.

   Dato: $K_{ps}\ PbF_2 = 2{,}7.10^{-8}$

   R: a) $3{,}7.10^{-4}$ M ;
   b) $2{,}7.10^{-6}$ M

7. El K_{ps} del $Pb(IO_3)_2$ a 25°C es $2{,}6.10^{-13}$. A 35 cm^3 de una solución 0,15 M de $Pb(NO_3)_2$ se le agregan 0,15 cm^3 de una solución $8{,}0.10^{-4}$ M de KIO_3. ¿Se forma precipitado? Considerar volúmenes aditivos.

8. A 10,0 cm^3 de $AgNO_3$ 0,10 M se le agregan 10,0 cm^3 de Na_2SO_4 0,020 M ¿Se forma precipitado? Considerar volúmenes aditivos.

   Dato: $K_{ps}\ Ag_2SO_4 = 2{,}6.10^{-5}$

9. La solubilidad de la sal MX_2 es 6,0 g dm^{-3}. Se mezclan 30,0 cm^3 de solución 0,30 M de M^{2+} con 30,0 cm^3 de solución 0,020 M de X^-. Determinar si aparece o no precipitado.

   Dato: $Mr_{MX_2} = 100$

Parte A

Introducción

La clasificación de algunas sustancias como ácidos tiene origen en su gusto, ácido, en contraposición al de los álcalis, que contrarrestan o neutralizan su acción.

Uno de los primeros conocimientos que se tuvo sobre los ácidos fue que en su molécula todos tenían por lo menos un átomo de hidrógeno. A fines del siglo XIX, Arrhenius propuso la primera definición conceptual de ácido y de base. Según Arrhenius, tal como vimos anteriormente, un ácido es aquella sustancia que tiene hidrógeno en su molécula y que en soluciones acuosas libera cationes H^+,

$$HX\ (aq) \rightleftharpoons H^+\ (aq) + X^-\ (aq)$$

y base es aquella sustancia que tiene el grupo oxhidrilo en su molécula y que en solución acuosa libera anión OH^-

$$MOH\ (aq) \rightleftharpoons M^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

Aunque esta teoría fue un singular avance en el estudio del comportamiento de las soluciones de electrolitos, resultó incompleta para explicar los siguientes resultados experimentales:

i) algunas sustancias que no tenían oxhidrilos,como por ejemplo el amoníaco (NH_3), exhibían propiedades básicas.

ii) en medios no acuosos también podían producirse reacciones del tipo:

$$HCl\ (g) + NH_3\ (g) \xrightarrow{\text{benceno}} NH_4Cl\ (s)$$

es decir que, al burbujear gas cloruro de hidrógeno y gas amoníaco en benceno, como solvente, se produce una reacción química con la aparición del cloruro de amonio. La misma sal se obtiene al trabajar en solución acuosa.

iii) Resultaba poco probable la existencia del ion H^+ en solución.

NOTA: El catión H^+ es el único ion que no tiene electrones, por eso es habitual llamarlo "protón". Su radio nuclear (10^{-13} cm) es mucho menor que el radio de otros iones (aproximadamente 10^{-8} cm). Si, como ya hemos visto, cualquier ion en solución acuosa se encuentra hidratado, el ion H^+ también se encuentra íntimamente ligado a las moléculas del solvente, agua, y no es correcto pensar que en solución acuosa existan cationes H^+ "libres". En solución acuosa se produce:

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

La energía que se requiere para disociar el H_3O^+ es mucho mayor que la necesaria para romper enlaces covalentes; además se ha comprobado que la especie H_3O^+ se encuentra aún más hidratada, pero por razones de simplicidad en la escritura, cada vez que se presente H_3O^+ nos referiremos al catión H^+ hidratado, con una cantidad indeterminada de moléculas de agua. Esta notación tiene la ventaja de no introducir moléculas de agua superfluas en la simbología química.

Debido a las limitaciones antedichas de la teoría de Arrhenius se necesitó un concepto más amplio de ácido y base, surgiendo entonces la teoría de Bronsted y Lowry en 1923. Esta define a un ácido como cualquier entidad química capaz de ceder un protón, mientras que una base es cualquier entidad química capaz de aceptar un protón.

Un ácido y una base se pueden representar por la ecuación

$$\text{Acido} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+$$

Esta teoría puede aplicarse a especies tanto en el solvente agua como en solventes no acuosos, y ha permitido interpretar numerosos fenómenos asociados al equilibrio iónico.

Analicemos desde este nuevo punto de vista la reacción

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

La especie HX actúa como ácido, ya que le cede un protón al agua que actúa como base. En la reacción inversa el ion H_3O^+, llamado hidronio, actúa como ácido pues cede un protón al ion X^- que se comporta como base.

En la reacción directa

$$HCl\,(g) + NH_3\,(g) \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

¿cuál de los reactivos actúa como ácido y cuál como base? En la reacción inversa, ¿cuál de los reactivos se comporta como ácido y cuál como base?

Volviendo a la reacción representada en 12.2, observemos que las especies HX y X^- difieren en un protón y que a su vez el agua y el catión hidronio también difieren en un protón; estos pares se llaman *pares ácido base conjugados*.

$$\underset{\text{ácido 1}}{HX} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+} \qquad \underset{\text{base 1}}{X}$$

donde los números indican los pares conjugados.

Indicar los pares ácido base conjugados en la reacción 12.3

Veamos cómo podemos justificar el comportamiento de las soluciones en las que interviene el ion CO_3^{2-}

$$\underset{\text{base 1}}{CO_3^{2-}} + \underset{\text{ácido 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base 2}}{OH^-} + \underset{\text{ácido 1}}{HCO_3^-}$$

En este caso, el ion CO_3^{2-} actuará como base conjugada del ion HCO_3^-, y el agua actuará como ácido conjugado de la base OH^-.

La siguiente tabla muestra ejemplos de pares ácido base conjugados:

Tabla 12.II

Acido 1		Base 2		Acido 2		Base 1
$HClO_4$	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	ClO_4^-
H_2SO_4	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	HSO_4^-
H_3PO_4	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	$H_2PO_4^-$
$H_2PO_4^-$	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	HPO_4^{2-}
HF	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	F^-
H_2O	+	HCO_3^-	⇌	H_2CO_3	+	OH^-
H_2O	+	CN^-	⇌	HCN	+	OH^-
H_2O	+	NH_3	⇌	NH_4^+	+	OH^-
H_2O	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	OH^-

NOTA: Actualmente se aplica un concepto más general aún que el dado por Bronsted y Lowry; es la teoría ácido base de Lewis. De acuerdo con ella, un ácido es cualquier entidad química capaz de aceptar un par de electrones para formar una unión covalente, mientras que una base es cualquier entidad química capaz de ceder un par de electrones para formar ese tipo de unión. Un ejemplo de ese comportamiento es el siguiente:

ácido de Lewis — base de Lewis

El agua como ácido y como base

Ya conocemos la reacción de disolución acuosa de una especie HX

$$\underset{\text{ácido 1}}{HX} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{base 1}}{X^-}$$

Cuando se disuelve NH_3 en agua la reacción es:

$$\underset{\text{base 1}}{NH_3} \quad \underset{\text{ácido 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base 2}}{OH^-} + \underset{\text{ácido 1}}{NH_4^+}$$

Comparando ambas reacciones, vemos que el agua puede actuar tanto como ácido o como base.

Estudiaremos en primer lugar cuál es el comportamiento del agua cuando en ella no hay disuelto ningún electrolito

$$\underset{\text{ácido 1}}{H_2O} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{base 1}}{OH^-} \qquad 12.4$$

Este proceso se conoce como autoionización del agua.

Cuando discutimos la disociación de electrolitos y mencionamos la escasa conductividad del agua, explicamos que este hecho se debía a que el agua se comporta como un electrolito muy débil y por lo tanto muy poco ionizado.

Para el equilibrio indicado en 12.4

$$K_c = \frac{[OH^-].[H_3O^+]}{[H_2O]^2}$$

y como la concentración de agua es constante, en agua o en soluciones acuosas diluidas, se verifica:

$$K_c.\text{constante} = [OH^-].[H_3O^+] = K_w$$

donde K_w es llamado *producto iónico del agua*. Su valor se altera con la temperatura.

El proceso planteado en 12.4 es endotérmico, por lo tanto, al aumentar la temperatura del sistema, el mismo evoluciona hacia la derecha (recordar el principio de Le Chatelier). Según lo visto en el Capitulo 10, se debe esperar un aumento de K_c y por ende de K_w con el aumento de la temperatura. Esto queda reflejado en la siguiente tabla:

Tabla 12.III

Temperatura (°C)	K_w
0	$1,14.10^{-15}$
10	$2,92.10^{-15}$
25	$1,00.10^{-14}$
50	$5,46.10^{-14}$
60	$9,61.10^{-14}$

Como observamos de los valores de la tabla 12.III, el proceso de autoionización del agua está desplazado hacia la derecha en muy pequeño grado.

Soluciones neutras, ácidas y básicas

Definiremos una solución neutra, una ácida, y una básica, desde el punto de vista ácido base, como aquellas donde se cumple:

una solución neutra $[H_3O^+] = [OH^-]$
una solución ácida $[H_3O^+] > [OH^-]$
una solución básica $[H_3O^+] < [OH^-]$

Ejemplo 6:

Volvamos al equilibrio 12.4.
Cuando no hay ningún electrolito disuelto en agua, se cumple:

$$[H_3O^+] = [OH^-]; \text{ entonces } K_w = [H_3O^+] \,.\, [OH^-] = [H_3O^+]^2$$

En el caso particular de 25°C, $K_w = 1,00.10^{-14}$, por lo tanto

$$[H_3O^+]^2 = 1,00.10^{-14}$$
$$[H_3O^+] = 1,00.10^{-7}\ M = [OH^-]$$

A esta temperatura,

en una solución neutra $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00.10^{-7}\ M$

en una solución ácida $\begin{cases} [H_3O^+] > 1,00.10^{-7}\ M \\ [OH^-] < 1,00.10^{-7}\ M \end{cases}$

en una solución básica $\begin{cases} [H_3O^+] < 1,00.10^{-7}\ M \\ [OH^-] > 1,00.10^{-7}\ M \end{cases}$

Es importante recordar que el valor del producto $[H_3O^+].[OH^-]$ debe ser constante, en agua o en soluciones acuosas diluidas, y que sólo se modifica con la temperatura.

Concepto de pH y otras funciones logarítmicas

Debido a que en la mayoría de los ejemplos de cálculo de concentraciones de especies en soluciones acuosas sus valores son menores que 1 mol dm^{-3} y, en general potencias negativas de 10, por comodidad, se introduce el operador matemático $p = -\log_{10}$.

Si tenemos una especie de concentración C, $pC = -\log C$

Ejemplo 7:

Si $C = 1{,}0.10^{-5}$ M , $-\log C = pC = 5{,}00$

En el caso de la especie H^+ , $-\log [H^+] = pH$

Ejemplo 8:

Si $[H^+] = 5{,}0.10^{-6}$ M, $pH = -\log [H^+] = -\log 5{,}0.10^{-6}$ M
$pH = 5{,}30$

Para el ion OH^- $\quad -\log [OH^-] = pOH$

Las funciones logarítmicas también se emplean para constantes de equilibrio, así:

$-\log K_w = pK_w$. Entonces, a 25°C, donde $K_w = 1{,}00.10^{-14}$,
$pK_w = 14{,}00$

Empleando estas funciones, obtenemos:

Solución neutra	pH = pOH
Solución ácida	pH < pOH
Solución básica	pH > pOH

Si, como en el ejemplo 6, consideramos el caso particular de 25°C.

Solución neutra	pH = pOH = 7,00
Solución ácida	pH < 7,00 , pOH > 7,00
Solución básica	pH > 7,00 , pOH < 7,00

A cualquier temperatura, en agua o soluciones acuosas diluidas, se cumple que $pH + pOH = pK_w$ (demostrarlo).

En particular, a 25°C, $pH + pOH = 14{,}00$.

NOTA: Debemos observar que, como al aplicar el operador p, estamos empleando el signo negativo, al aumentar $[H^+]$ disminuye el pH, al aumentar $[OH^-]$ disminuye pOH y en general al aumentar C disminuye pC.

Fuerza de ácidos y bases en disoluciones acuosas

Dada la reacción general

$$\underset{\text{ácido 1}}{HX} + \underset{\text{base 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{base 1}}{X^-}$$

podemos plantear dos casos diferentes:

a) el equilibrio se desplaza totalmente hacia la derecha, con lo que estaremos en presencia de un ácido 1 totalmente ionizado, al que se denomina *ácido fuerte*.
b) hay una ionización parcial del ácido, el que se denomina entonces *ácido débil*.

En este último caso, podemos plantear la correspondiente K_c

$$K_c = \frac{[H_3O^+].[X^-]}{[H_2O].[HX]}$$

y como la concentración de agua es constante

$$K_c \,.\, [H_2O] = \frac{[H_3O^+].[X^-]}{[HX]} = K_a$$

donde K_a es la constante de ionización del ácido HX en agua. Cuanto mayor sea el valor de K_a, mayor será la fuerza del ácido.

Los ácidos fuertes (excepto a concentraciones elevadas) se encuentran casi totalmente ionizados, por consiguiente, los valores de K_a son muy grandes. Si el ácido está totalmente ionizado, no tiene sentido hablar de K_a. ¿Por qué?

En la tabla adjunta figuran varios ácidos ordenados en forma decreciente según su fuerza en solución acuosa.

Tabla 12.IV

Fuerza de ácidos en solución acuosa (datos a 25°C)

Acido 1	+	Base 2	$\rightleftharpoons$	Acido 2	+	Base 1	$K_a = \frac{[\text{Acido 2}]\,[\text{Base 1}]}{[\text{Acido 1}]}$
$HClO_4$	+	H_2O	$\longrightarrow$	H_3O^+	+	ClO_4^-	
HCl	+	H_2O	$\longrightarrow$	H_3O^+	+	Cl^-	
HNO_3	+	H_2O	$\longrightarrow$	H_3O^+	+	NO_3^-	
H_2SO_4	+	H_2O	$\longrightarrow$	H_3O^+	+	HSO_4^-	
HSO_4^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	SO_4^{2-}	$1{,}3.10^{-2}$
H_3PO_4	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	$H_2PO_4^-$	$7{,}1.10^{-3}$
HF	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	F^-	$6{,}7.10^{-4}$
HCH_3COO	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-	$1{,}8.10^{-5}$
$H_2PO_4^-$	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HPO_4^{2-}	$6{,}2.10^{-8}$
NH_4^+	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	NH_3	$5{,}6.10^{-10}$
HCN	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CN^-	$4{,}8.10^{-10}$
HCO_3^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CO_3^{2-}	$4{,}7.10^{-11}$
HPO_4^{2-}	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	PO_4^{3-}	$3{,}5.10^{-13}$
H_2O	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	OH^-	$1{,}0.10^{-14}$

NOTA: En la tabla observamos que en el caso de ácidos que tienen más de un catión H^+ disociable por molécula (H_2SO_4, H_3PO_4), hay que tener en cuenta que la disociación se efectúa por etapas, siendo en general para ácidos inorgánicos el valor de la primera constante de ionización mucho mayor que los valores de las siguientes.

La definición de Bronsted y Lowry nos induce a pensar que un ácido fuerte tiene una gran tendencia a transferir un protón a otra molécula o ion y una base fuerte es aquella entidad química que tiene una gran capacidad para aceptar un protón.

Como la tendencia a transferir un protón del ácido 1, depende a su vez de las propiedades de la base 2, para comparar la fuerza de distintos ácidos debemos estudiar la tendencia que tienen de transferir un protón a la misma base. En la tabla 12.V los ácidos se ordenan de acuerdo a su capacidad de transferir un protón a la misma base, el agua.

Se verifica que existe una relación entre la fuerza de un ácido y su base conjugada. Por ejemplo, el HNO_3 tiene una gran tendencia a perder su protón en agua, luego es un ácido fuerte, pero su base conjugada, el ion NO_3^-, tiene una muy pequeña tendencia a asociarse a un protón, por lo tanto es una base muy débil. A medida que la fuerza de un ácido aumenta, disminuye la fuerza de su base conjugada.

De igual modo que para los ácidos, en el caso de las bases, para la siguiente reacción

$$\underset{\text{base 1}}{B} + \underset{\text{ácido 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido 1}}{BH^+} + \underset{\text{base 2}}{OH^-}$$

se pueden plantear dos situaciones diferentes:

a) si la reacción está totalmente desplazada hacia la derecha estaremos en presencia de una base 1 que se comporta como *base fuerte*.

b) si se produce una ionización parcial de B, ésta se denomina *base débil*.

En este último caso planteamos la constante de equilibrio, K_c,

$$K_c = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B].[H_2O]}$$

y como la concentración de agua es constante en soluciones acuosas diluidas,

$$K_c \,.\, H_2O = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]} = K_b$$

K_b es la constante de ionización de la base B. Cuanto mayor sea su valor, mayor será la fuerza de la base.

NOTA: Como en muchos casos el ácido o la base son especies moleculares que por interacción con agua originan iones, se designa a K_a y K_b como constantes de ionización.

Tabla 12.V

Fuerza de bases en solución acuosa (datos a 25°C)

Base 1	+	Acido 2	⇌	Base 2	+	Acido 1	$K_b = \frac{[\text{Base 2}]\,[\text{Acido 1}]}{[\text{Base 1}]}$
$(CH_3)_2NH$	+	H_2O	⇌	OH^-	+	$(CH_3)_2NH_2^+$	$7{,}4.10^{-4}$
$(CH_3)_3N$	+	H_2O	⇌	OH^-	+	$(CH_3)_3NH^+$	$7{,}4.10^{-5}$
NH_3	+	H_2O	⇌	OH^-	+	NH_4^+	$1{,}8.10^{-5}$
C_5H_5N	+	H_2O	⇌	OH^-	+	$C_5H_5NH^+$	$1{,}5.10^{-9}$
$C_6H_5NH_2$	+	H_2O	⇌	OH^-	+	$C_6H_5NH_3^+$	$3{,}8.10^{-10}$

Veamos ahora algunas aplicaciones de los conceptos explicados.

Ejemplo 9:

¿Qué valor tendrá la concentración de ion hidronio en una solución de HCl 0,10 M?

El HCl, en solución acuosa, se comporta como ácido fuerte

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Dado que la contribución del agua a la concentración del H_3O^+ ($H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$) es despreciable, en comparación con el aporte de H_3O^+ proveniente de la ionización del ácido fuerte, tendremos

$$[H_3O^+] = 0{,}10\ M$$

¿Cuáles serán los valores de pH y pOH?

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0{,}10 = 1{,}00$$

Si la temperatura es de 25°C, pH + pOH = 14,00 entonces pOH = 13,00.

Ejemplo 10:

¿Qué valor tendrá la concentración de ion hidronio en una solución de NaOH, 0,10 M a 25°C? ¿Cuál será el pH?

En solución acuosa, el NaOH está totalmente disociado en sus iones Na^+ y OH^-.

Al ser una solución suficientemente concentrada, el aporte de OH^- prove-

niente de la ionización del agua es despreciable frente al de la base fuerte, por lo cual $[OH^-] = 0{,}10$ M.

A esa temperatura $K_w = 1{,}00.10^{-14}$, entonces:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{0{,}10} = 1{,}0.10^{-13}\ M = 0{,}0000000000001$$

(nótese cuán pequeña es la $[H_3O^+]$)

$$pH = -\log 1{,}0.10^{-13} = 13{,}00$$

Observamos que el pH es mayor que 7,00, resultado que cabía esperar por tratarse de una solución básica a 25°C.

Ejemplo 11:

Calcular el pH y el pOH de una solución acuosa que contiene 3,0 g de NaOH en un volumen de 1,50 dm^3, a 25°C.
Para calcular tanto el pH como el pOH necesitamos conocer la concentración molar de NaOH.

La masa molar del NaOH es 40,0 g mol^{-1}

$$[NaOH] = \frac{3{,}0\ g}{40{,}0\ g\ mol^{-1}\ .\ 1{,}50\ dm^3} = 0{,}050\ M$$

Como en el ejemplo 10, la mayor contribución de iones OH^- provendrá de la disociación completa de la base.

$$[OH^-] = 0{,}050\ M, \quad pOH = -\log[OH^-] = -\log 0{,}050 = 1{,}30$$

Dado que $pH + pOH = 14{,}00$, resulta que $pH = 12{,}70$

Veamos ahora algunos ejemplos de cálculos de concentración de ion hidronio en soluciones acuosas de ácidos débiles.
¿Soluciones acuosas de diferentes ácidos débiles, de igual concentración, tendrán la misma concentración de ion hidronio, al establecerse el equilibrio?

Ejemplo 12:

Calculemos a 25°C y en el equilibrio, la concentración de ion hidronio en:
i) una solución acuosa 0,50 M de ácido etanoico, HCH_3COO (en química orgánica la nomenclatura correcta es CH_3COOH).

ii) una solución acuosa 0,50 M de ácido cianhídrico, HCN.

Datos a 25°C K_a: $HCN = 4{,}8.10^{-10}$; $HCH_3COO = 1{,}8.10^{-5}$
$K_w = 1{,}00.10^{-14}$

Para resolver este problema utilizaremos dos procedimientos diferentes.

Procedimiento A

i) En la solución acuosa 0,50 M de HCH_3COO tendremos los siguientes equilibrios:

$$HCH_3COO + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad K_a = 1{,}8.10^{-5}$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \qquad K_w = 1{,}00.10^{-14}$$

Dado que la solución es suficientemente concentrada y el valor de K_a es varios órdenes de magnitud superior al de K_w, podemos suponer que la concentración de ion hidronio proveniente de la ionización del agua es despreciable frente a la aportada por el ácido débil.

Planteemos el cuadro de concentraciones:

	$[HCH_3COO]$	$[CH_3COO^-]$	$[H_3O^+]$
Estado inicial	0,50 M	0	0
Estado final	0,50 − x	x	x

donde x es la concentración de HCH_3COO en mol dm^{-3}, que se ionizó al alcanzar el equilibrio.
Siendo

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\ .\ [H_3O^+]}{[HCH_3COO]}$$

obtenemos, reemplazando

$$K_a = 1{,}8.10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}50 - x}$$

Por lo tanto

$x^2 + 1{,}8.10^{-5}\,x - 0{,}9.10^{-5} = 0$, que tiene dos soluciones
$x_1 = 3{,}0.10^{-3}$ y $x_2 = -3{,}0.10^{-3}$

x_1 es la raíz que tiene significado físico, por lo tanto, en la solución de HCH_3COO 0,50 M,

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] = 3{,}0.10^{-3}\ M$$

Este resultado justifica haber despreciado la contribución de iones hidronio proveniente del agua, ya que si en solución açuosa neutra, la $[H_3O^+]$ es $1{,}0.10^{-7}$ M, en solución acuosa ácida la concentración de iones hidronio proveniente de la ionización del agua es menor que ese valor, pues los H_3O^+ procedentes del ácido reprimen aún más la ionización del agua (Principio de Le Chatelier).

El pH de esta solución es $-\log 3{,}0.10^{-3} = 2{,}52$.

ii) Para la solución acuosa 0,50 M de HCN, los equilibrios a tener en cuenta son:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+ \qquad K_a = 4{,}8.10^{-10}$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \qquad K_w = 1{,}00.10^{-14}$$

Como en el caso anterior, consideraremos que la concentración de iones hidronio es la que proviene exclusivamente de la ionización del ácido.

En este caso el cuadro de concentraciones será:

	[HCN]	$[CN^-]$	$[H_3O^+]$
Estado inicial	0,50 M	0	0
Estado final	0,50 − x	x	x

donde x es la concentración de HCN en mol dm^{-3}, que se ionizó al llegar al equilibrio.
Reemplazando en la expresión de la constante de ionización del ácido

$$K_a = 4{,}8.10^{-10} = \frac{[CN^-] \cdot [H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{x^2}{0{,}50 - x}$$

Por lo que $x^2 + 4{,}8.10^{-10}\,x - 2{,}4.10^{-10} = 0$

Esta ecuación tiene una sola solución con significado físico, que es

$x = 1{,}5.10^{-5}$, por lo tanto $[CN^-] = [H_3O^+] = 1{,}5.10^{-5}$ M

De igual modo que en el caso del ácido etanoico, este resultado justifica haber despreciado la contribución de iones hidronio proveniente del agua.

El pH de la solución será: $pH = -\log 1{,}5.10^{-5} = 4{,}82$

Procedimiento B

Esta metodología sistemática que vamos a encarar presenta la ventaja de

poder ser aplicada para la resolución de cualquier problema en el que intervengan varios equilibrios iónicos simultáneos.
i) Para el caso de la solución 0,50 M de HCH_3COO, reiteramos los equilibrios que se establecen

$$HCH_3COO + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

En primer lugar, planteamos una ecuación denominada *balance de masa.*

$$(n\ HCH_3COO)_{inicial} = (n\ CH_3COO^-)_{eq} + (n\ HCH_3COO)_{eq} \qquad 12.5$$

donde n es igual al número de moles.

Las especies CH_3COO^- y HCH_3COO en el equilibrio provienen exclusivamente de HCH_3COO inicial.

Si dividimos en la ecuación 12.5 por el volumen de la solución V, expresado en dm^3, resulta:

$$[HCH_3COO]_{inicial} = [CH_3COO^-]_{eq} + [HCH_3COO]_{eq} \qquad 12.6$$

Esta igualdad expresa que la suma de las concentraciones de equilibrio de las especies ionizada, CH_3COO^-, y sin ionizar, HCH_3COO, debe ser igual a la concentración inicial de la especie HCH_3COO, pues esta última es el único origen de dichas especies.

A continuación, y basándonos en que la solución es eléctricamente neutra, planteamos el denominado *balance de carga* de la misma.

NOTA: Para comprender mejor el balance de carga, veremos un ejemplo de una sal, NaCl, que se disuelve en agua disociándose de acuerdo a:

$$NaCl\ (s) \longrightarrow Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

al mismo tiempo ocurre $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Las cargas positivas provienen de Na^+ y de H_3O^+ y las cargas negativas de Cl^- y de OH^-.

Por ser la solución eléctricamente neutra se debe cumplir que:

Número de cargas positivas = Número de cargas negativas

Si llamamos n al número de moles de NaCl disueltos y n' al número de moles de agua que se han ionizado en un volumen V (dm^3) de solución, tendremos

$$\frac{n}{V}|q^+| + \frac{n'}{V}|q^+| = \frac{n}{V}|q^-| + \frac{n'}{V}|q^-| \qquad 12.7$$

donde $|q^+|$ corresponde al módulo de un mol de cargas elementales positivas (carga de protón = q_p) y $|q^-|$ corresponde al mó-

dulo de un mol de cargas elementales negativas (carga del electrón = q_e).

Recordemos que: $|q_p| = |q_e|$; entonces:

$$N_A |q_p| = N_A |q_e| \text{ y resulta } |q^+| = |q^-|$$

por lo que la ecuación 12.7, queda transformada en:

$$\frac{n}{V} + \frac{n'}{V} = \frac{n}{V} + \frac{n'}{V}$$

y la ecuación de balance de carga para este sistema es

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

Consideremos ahora la solución acuosa de ácido etanoico; en ella, las cargas positivas provienen sólo del H_3O^+ y las negativas de OH^- y CH_3COO^-. El balance de carga es

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] \qquad 12.8$$

Los iones H_3O^+ existentes en la solución proceden de dos fuentes: la ionización del ácido etanoico y la ionización del agua. La $[H_3O^+]$ es la que satisface a ambos equilibrios simultáneamente.

Reordenando la ecuación 12.8

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$$

Como la solución es ácida, a los efectos de simplificar la resolución del problema, realizaremos la aproximación $[H_3O^+] >> [OH^-]$, con la salvedad de que debemos verificar la validez de la misma al obtener los resultados. En consecuencia,

$$[CH_3COO^-] = [H_3O^+] \qquad 12.9$$

Finalmente planteemos la constante de ionización del ácido:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-].[H_3O^+]}{[HCH_3COO]} = 1{,}8.10^{-5}$$

Si denominamos x a la concentración de H_3O^+, por la ecuación 12.9 resulta:

$$x = [H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

Además, por **12.6**

$$[HCH_3COO]_{eq} = [HCH_3COO]_{inicial} - [CH_3COO^-]_{eq} = 0{,}50 - x$$

$$K_a = \frac{x^2}{0{,}50 - x},$$

que es la misma ecuación cuadrática obtenida en el procedimiento A de resolución.
Por lo tanto obtendremos el mismo resultado

$$x = [H_3O^+] = [CH_3COOO^-] = 3{,}0.10^{-3} \text{ M}$$

Finalmente, debemos verificar si la aproximación efectuada, $[H_3O^+] >> [HO^-]$, es válida; para ello calculamos el valor de $[OH^-]$.

$$K_w = 1{,}00.10^{-14} = [H_3O^+] \,.\, [OH^-]$$

entonces $[OH^-] = 1{,}00.10^{-14} / 3{,}0.10^{-3} = 3{,}3.10^{-12}$ M, por lo que $[H_3O^+] = 3{,}0.10^{-3}$ M $>> [OH^-] = 3{,}3.10^{-12}$ M; es decir que la aproximación efectuada es válida, pues adoptaremos como criterio que una especie será despreciable frente a otra cuando su concentración sea como mínimo 100 veces menor.

En este caso $\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{3{,}0.10^{-3} \text{ M}}{3{,}3.10^{-12} \text{ M}} > 100$

ii) En la solución acuosa de HCN 0,50 M se establecen los equilibrios:

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Siguiendo la metodología del caso i), escribimos el balance de masa

$$[HCN]_{inicial} = [CN^-]_{eq} + [HCN]_{eq} = 0{,}50 \text{ M} \qquad 12.10$$

y el balance de carga

$$[H_3O^+] = [CN^-] + [OH^-] \qquad 12.11$$

Como la solución es ácida (observemos que el HCN cede protones al agua), podemos considerar que

$$[H_3O^+] >> [OH^-]$$

con lo que en la ecuación 12.11 tendremos:

$$[H_3O^+] = [CN^-] \qquad 12.12$$

Si planteamos la constante de ionización del ácido

$$K_a = \frac{[CN^-].[H_3O^+]}{[HCN]} = 4{,}8.10^{-10}$$

y si consideramos que $x = [H_3O^+]$, entonces, por la ecuación 12.12

$$K_a = \frac{x^2}{[HCN]}$$

pero de 12.10 y 12.12 surge que $[HCN] = 0{,}50 - x$, entonces obtenemos la ecuación cuadrática similar a la correspondiente al procedimiento A:

$$K_a = \frac{x^2}{0{,}50 - x} \qquad 12.13$$

cuya raíz con significado físico es $x = 1{,}5.10^{-5}$ M $= [H_3O^+] = [CN^-]$

Verifiquemos la validez de la aproximación $[H_3O^+] >> [OH^-]$

$$[OH^-] = \frac{1{,}00.10^{-14}}{1{,}5.10^{-5}} = 6{,}7.10^{-10}\ M$$

por lo que $\frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{1{,}5.10^{-5}\ M}{6{,}7.10^{-10}\ M} > 100,$

Lo que indica que la concentración de OH^- es despreciable frente a la de H_3O^+

NOTA: En la resolución de la ecuación 12.13

$$K_a = \frac{x^2}{0{,}50 - x} = 4{,}8.10^{-10}$$

como se trata de un ácido muy débil (observemos el valor de K_a), en una concentración elevada, podemos considerar $x \ll 0{,}50$ M.
La ecuación queda entonces reducida a:

$$K_a = \frac{x^2}{0{,}50}$$

más sencilla de resolver desde el punto de vista del cálculo. La solución de la ecuación es $x = 1{,}5.10^{-5}$ M, por lo que la aproximación es válida, ya que

$$\frac{0{,}50}{x} = \frac{0{,}50\ M}{1{,}5.10^{-5}\ M} > 100$$

Debemos tener en cuenta que esta aproximación será válida sólo en casos particulares donde el ácido sea muy débil y la concentración del mismo sea elevada.

Comparando los resultados obtenidos en los casos i) e ii), por cualquiera de los dos procedimientos, observamos que la concentración de H_3O^+ es mayor para la solución acuosa de ácido etanoico que para la de ácido cianhídrico.
¿Lo hubiéramos podido responder cualitativamente sin hacer cálculos?

Observemos los valores de las respectivas constantes de ionización. Al ser el valor de K_a del HCH_3COO mayor que el correspondiente al HCN, la concentración de H_3O^+ proveniente de la ionización del ácido etanoico es mayor que la debida a la ionización del ácido cianhídrico, cuando ambos se encuentran en igual concentración molar. Dicho en otras palabras, la fuerza del ácido etanoico es mayor que la fuerza del ácido cianhídrico.

En la resolución de problemas de electrolitos suele utilizarse el concepto de *grado de disociación* (α), que se define como la cantidad de moles de electrolito que se disocia por cada mol de soluto disuelto inicialmente.

Grado de disociación $= \alpha$

$$\alpha = \frac{\text{número de moles de soluto disociados}}{\text{número de moles de soluto disueltos inicialmente}}$$

Asimismo se emplea el

Porcentaje de disociación $= \alpha\ \% = 100.\alpha$

Ejemplo 13:

Calculemos el grado de disociación, α, en los casos i) e ii) del ejemplo 12.

i) Para el ácido etanoico

$[CH_3COO^-]_{eq} = 3{,}0.10^{-3}$ M
$[HCH_3COO]_{inicial} = 0{,}50$ M

número de moles de soluto disociados $= 3{,}0.10^{-3}$ M . V (dm^3)

número de moles de soluto disueltos inicialmente $= 0{,}50$ M . V (dm^3)

donde V (dm^3) es el volumen de la solución en dm^3.

$$\alpha = \frac{3{,}0.10^{-3}\ M\ .\ V\ (dm^3)}{0{,}50\ M\ .\ V\ (dm^3)} = 6{,}0.10^{-3}$$

ii) Para el ácido cianhídrico

$$[CN^-]_{eq} = 1{,}5.10^{-5}\ M$$
$$[HCN]_{inicial} = 0{,}50\ M$$

$$\alpha = \frac{1{,}5.10^{-5}\ M\ .\ V\ (dm^3)}{0{,}50\ M\ .\ V\ (dm^3)} = 3{,}0.10^{-5}$$

Comparando ambos resultados observamos que el grado de disociación del ácido cianhídrico es menor que el del ácido etanoico (en igual concentración molar), puesto que es un ácido más débil.

NOTA: Debemos hacer la salvedad que en la resolución del ejemplo 13 hemos considerado que el número de moles disociados era igual al número de moles ionizados, lo cual es estrictamente válido sólo para soluciones diluidas.

El grado de disociación α es adimensional y su valor puede variar entre cero y uno.

$$0 \leqslant \alpha \leqslant 1$$

$\alpha = 0$ cuando la disociación es nula
$\alpha = 1$ cuando la disociación es completa (electrolito fuerte)

Para bases débiles la metodología de resolución será similar a la empleada en el caso de ácidos débiles.

Ejemplo 14:

En una solución acuosa 0,025 M a 25°C, el NH_3 está ionizado en un 2,68%. Calcular:

i) las concentraciones de OH^- y NH_4^+ en el equilibrio.
ii) la K_b del NH_3
iii) el pH de la solución

i) En el sistema se establecen los siguientes equilibrios

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Suponemos que la concentración de OH^- proveniente de la ionización del agua es despreciable frente a la que procede de la ionización de la base débil (NH_3).

Planteemos el cuadro de concentraciones:

	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$[OH^-]$
Estado inicial	0,025 M	0	0
Estado final	0,025 − x	x	x

El enunciado aclara que en el equilibrio, el amoníaco (NH_3) se encuentra ionizado en un 2,68%, es decir que de cada 100 moles de NH_3 iniciales, 2,68 se ionizan. Entonces:

$$100\ mol\ dm^{-3} \text{ ——— } 2{,}68\ mol\ dm^{-3} \text{ ionizados}$$
$$0{,}025\ mol\ dm^{-3} \text{ ——— } x = \frac{0{,}025\ .\ 2{,}68}{100} = 6{,}7.10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

Por lo que, como hay $6{,}7.10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$ ionizados,

$$x = [NH_4^+] = [OH^-] = 6{,}7.10^{-4}\ mol\ dm^{-3}$$

La concentración de ion OH^- calculada nos permite asegurar la validez de la suposición efectuada (¿por qué?).

ii) Para calcular el valor de K_b debemos conocer los valores de las concentraciones de las especies NH_3, NH_4^+ y OH^- en el equilibrio.

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\ .\ [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{6{,}7.10^{-4}\ .\ 6{,}7.10^{-4}}{(0{,}025 - 6{,}7.10^{-4})} = 1{,}8.10^{-5}$$

iii) Calculemos previamente el valor de $[H_3O^+]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 1{,}00.10^{-14} / 6{,}7.10^{-4} = 1{,}5.10^{-11}\ M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1{,}5.10^{-11} = 10{,}82$$

Resolvamos la parte ii) de este mismo problema aplicando el método de balance de masa y carga.

Balance de masa $\quad [NH_3]_{inicial} = 0{,}025\ M = [NH_3]_{eq} + [NH_4^+]_{eq}$

Balance de carga $\quad [OH^-] = [H_3O^+] + [NH_4^+]$

Dado que el amoníaco originará un medio básico, podemos suponer que

$$[OH^-] >> [H_3O^+]$$

El balance de carga quedará entonces $[NH_4^+] = [OH^-]$; si llamamos x a las concentraciones de NH_4^+ y OH^-, del balance de masa se puede despejar

$$[NH_3]_{eq} = 0{,}025 - x$$

Reemplazando en la expresión de K_b se obtiene

$$K_b = \frac{[NH_4^+].[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0{,}025 - x}$$

Como el valor de x, según lo visto en la parte i), es $6{,}7.10^{-4}$ M, obtendremos la misma ecuación que utilizamos para resolver la parte ii) con el procedimiento anterior.

$$K_b = \frac{6{,}7.10^{-4} \,.\, 6{,}7.10^{-4}}{(0{,}025 - 6{,}7.10^{-4})} = 1{,}8.10^{-5}$$

Para verificar si la aproximación realizada fue correcta debemos calcular el valor de $[H_3O^+]$ a partir de K_w:

$$[H_3O^+] = 1{,}00.10^{-14} / 6{,}7.10^{-4} = 1{,}5.10^{-11} \text{ M}$$

Si efectuamos el cociente

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{6{,}7.10^{-4} \text{ M}}{1{,}5.10^{-11} \text{ M}} > 100$$

corroboramos la validez de la aproximación.

Ejemplo 15:

Calcular el pH de dos soluciones acuosas de la base débil B. i) 1,0 M; ii) 0,10 M. La temperatura es de 25°C.

Datos: $K_b = 1{,}2.10^{-3}$; $K_w = 1{,}00.10^{-14}$

Planteemos las ecuaciones de las reacciones químicas que ocurren en el sistema:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

El cuadro de concentraciones, si consideramos que el aporte de iones OH^- del agua es despreciable frente al dado por la base débil, es:

	[B]	[BH⁺]	[OH⁻]
Estado inicial	C	0	0
Estado final	C − x	x	x

donde con C estamos simbolizando la concentración molar inicial de la base débil.

Si en la expresión de $K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]}$ reemplazamos en función de x, tenemos:

$$K_b = \frac{x^2}{C - x}$$

Conociendo el valor de C debemos resolver la ecuación cuadrática para despejar x.

i) Cuando C = 1,0 M, el valor de $x = 3{,}4.10^{-2}$ M = $[NH_4^+] = [OH^-]$. Calculemos el valor de $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 1{,}00.10^{-14} / 3{,}4.10^{-2} = 2{,}9.10^{-13} \text{ M}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 2{,}9.10^{-13} = 12{,}54$$

ii) En el caso de C = 0,10 M, la resolución de la ecuación cuadrática permite obtener $x = 1{,}0.10^{-2}$ M = $[NH_4^+] = [OH^-]$.

El valor de $[H_3O^+]$ será:

$$[H_3O^+] = 1{,}00.10^{-14} / 1{,}0.10^{-2} = 1{,}0.10^{-12} \text{ M}$$

$$pH = -\log 1{,}0.10^{-12} = 12{,}00$$

Si comparamos los resultados obtenidos en i) e ii) podemos concluir que, para una dada base débil, a igual temperatura, con el aumento de la concentración inicial obtenemos una mayor concentración de iones OH^- y por consiguiente un valor más elevado de pH.

A continuación, planteemos la resolución de estos casos con el método de balances de masa y carga.

Balance de carga $[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]$
Balance de masa $[B]_{inicial} = [BH^+]_{eq} + [B]_{eq} = C$

Como la solución es básica, la aproximación que podemos plantear es:

$$[OH^-] >> [H_3O^+]$$

Entonces, el balance de carga queda $[OH^-] = [BH^+]$
y el balance de masa $C = [BH^+] + [B] = [OH^-] + [B]$
Reemplazando en la constante de ionización de la base queda:

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]}$$

Si llamamos x a la concentración de ion OH^- llegamos a la ecuación

$$K_b = \frac{x^2}{C - x}$$

que es la misma que empleamos con el procedimiento anterior de resolución.

Nos queda solamente efectuar la verificación de la aproximación realizada; para ello realizamos la comparación de los valores de $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ en ambos casos.

Caso i) $$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{3{,}4.10^{-2}\ M}{2{,}9.10^{-13}\ M} > 100$$

Caso ii) $$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{1{,}0.10^{-2}\ M}{1{,}0.10^{-12}\ M} > 100$$

Por los cocientes obtenidos podemos asegurar que en ambos casos las aproximaciones son correctas.

En los ejemplos vistos hasta aquí, el procedimiento B parece muy similar al A por lo que tal vez no se vea claramente su utilidad. En realidad, ésta se hace evidente cuando se tratan casos en los cuales no se pueden efectuar aproximaciones, donde el método B es el único aplicable por ser totalmente riguroso.

Guía de estudio

1. a) Definir el concepto de ácido y base según Arrhenius.
   b) ¿Qué inconvenientes presenta dicha definición?
2. Definir el concepto de ácido y base según Bronsted y Lowry.
3. Escribir tres pares ácido base conjugados, aclarando en cada caso, qué especie actúa como ácido y cuál como base.
4. a) Definir producto iónico del agua.
   b) Dicho producto, ¿depende de la temperatura?
5. Definir una solución neutra, ácida y básica.
6. ¿Qué se entiende por pH? ¿y por pOH? ¿La suma de pH y pOH es constante, a una determinada temperatura, en agua y soluciones acuosas diluidas?
7. ¿En qué se distinguen los ácidos fuertes de los débiles?
8. Indicar qué vinculación existe entre el valor de K_a y la fuerza de los ácidos.
9. Definir grado de disociación. ¿Qué valores puede tomar?
10. Para una base débil B disuelta en agua, dar la expresión de K_b.

Ejercitación

1. a) Calcular las concentraciones de H_3O^+ y de OH^- en agua a 60°C.
   b) Definir una solución neutra a 60°C.
   Dato: $K_{w\ 60°C} = 9{,}6.10^{-14}$

   R: a) $[H_3O^+] = [OH^-] = 3{,}1.10^{-7}$ M

2. Convertir los valores de pH en $[H_3O^+]$ y los de pOH en $[OH^-]$.

pH	pOH
0,3	1,3
3,0	3,7
4,7	6,9
7,2	8,6
9,1	10,7
12,8	13,5

3. El pH del jugo gástrico tiene un valor de 2,0. Calcular la $[H_3O^+]$ en dicho medio biológico.

   R: $[H_3O^+] = 1.10^{-2}$ M

4. Calcular el pH y el pOH de las siguientes soluciones acuosas a 25°C:
   a) HX (ácido fuerte) $3{,}2.10^{-4}$ M
   b) BOH (base fuerte) $1{,}0.10^{-2}$ M

   R: a) pH = 3,49 ; pOH = 10,51
   b) pH = 12,00 ; pOH = 2,00

5. Calcular el pH de una solución que contiene 1,00 g de NaOH en 760 cm^3 de solución, a 25°C.
   Dato: $Mr_{NaOH} = 40{,}0$

   R: pH = 12,52

6. Calcular el pH de una solución que contiene 0,50 g de HCl en 100 cm^3 de volumen total, a 25°C.

Dato: $Mr_{HCl} = 36{,}5$

R: pH = 0,86

7. Se tienen 100 cm^3 de una solución de HCl 0,100 M. ¿Cuántos dm^3 de agua deben agregarse para obtener una solución de pH 2,50? Considerar volúmenes aditivos.

   R: 3,1 dm^3

8. Se dispone de una solución de NaOH en agua de 40,0 g dm^{-3}. ¿Cuántas veces habrá que diluirla para obtener una solución de pH 12,00?

   R: 100 veces

9. Se dispone de una solución acuosa de ácido benzoico (HC_6H_5COO) $2{,}1.10^{-3}$ M. El valor de K_a es $6{,}3.10^{-5}$ a 25°C. Calcular las concentraciones de H_3O^+ y de OH^-.

   R: $[H_3O^+] = 3{,}3.10^{-4}$ M
   $[OH^-] = 3{,}0.10^{-11}$ M

10. Se tiene una solución 0,010 M de ácido cloroetanoico (HCH_2ClCOO), cuya K_a, a 25°C, es $1{,}4.10^{-3}$.

    a) Calcular $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$.
    b) Repetir el cálculo para una solución $1{,}0.10^{-4}$ M del mismo ácido, a igual temperatura.
    c) Determinar el grado de disociación, α, en a) y b) y discutir los resultados.

    R: a) $[H_3O^+] = 3{,}1.10^{-3}$ M; $[OH^-] = 3{,}2.10^{-12}$ M
    b) $[H_3O^+] = 9{,}4.10^{-5}$ M; $[OH^-] = 1{,}1.10^{-10}$ M
    c) $\alpha_a = 0{,}31$; $\alpha_b = 0{,}94$

11. a) Calcular la concentración de HCH_3COO necesaria para obtener una solución de pH 3,46.
    b) ¿Qué concentración de HCl se necesitaría para obtener una solución del mismo pH, a igual temperatura?
    Dato: $K_a\ HCH_3COO = 1{,}8.10^{-5}$

    R: a) $7{,}0.10^{-3}$ M
    b) $3{,}5.10^{-4}$ M

12. a) Calcular las concentraciones de H_3O^+ y de OH^- en las siguientes soluciones acuosas a 25°C: amoníaco (NH_3) 0,10 M y BOH 0,10 M.
    b) Determinar el valor de α y de pH en cada caso.
    c) Indicar cuáles son los ácidos conjugados de estas bases.
    d) Ordenar las bases según su fuerza decreciente.

Datos: $K_{b\ NH_3} = 1{,}8.10^{-5}$; $K_{b\ BOH} = 4{,}2.10^{-4}$

NH_3 0,10 M

a) $[H_3O^+] = 7{,}7.10^{-12}$ M; $[OH^-] = 1{,}3.10^{-3}$ M

b) $\alpha = 0{,}013$; pH = 11,11

BOH 0,10 M

a) $[H_3O^+] = 1{,}6.10^{-12}$ M; $[OH^-] = 6{,}3.10^{-3}$ M

b) $\alpha = 0{,}063$; pH = 11,80

13. Calcular el pH de una solución que contiene 1,40 g de NH_3 en 100 cm^3 de volumen total.
Dato: $M_{r NH_3} = 17{,}0$

R: pH = 11,58

14. Calcular el pH y el pOH de una solución $1{,}0.10^{-2}$ M de NH_3 que está ionizada en un 4,20% a 25°C (no utilizar el valor de K_b).

R: pH = 10,62; pOH = 3,38

15. a) ¿Qué concentración de NH_3 es necesaria para obtener una solución acuosa de pH 9,80?
b) ¿Qué concentración de NaOH se necesitaría para obtener igual pH?

R: a) $2{,}8.10^{-4}$ M
b) $6{,}3.10^{-5}$ M

16. Calcular el pOH y el grado de disociación de:

a) Una solución de HCH_3COO en la que $[H_3O^+] = 1{,}4.10^{-3}$ M.
b) Una solución de MOH de pH 11,40.
c) Una solución de HIO_3 de pH 3,04.

Datos: $K_{b\ MOH} = 4{,}2.10^{-4}$; $K_{a\ HIO_3} = 0{,}19$.

R: a) pOH = 11,15; α = 0;013
b) pOH = 2,60; α = 0,15
c) pOH = 10,96; α = 0,99

Parte B

Comportamiento ácido base de las sales

Cuando ponemos en contacto un ácido y una base se produce una reacción que da origen a la formación de una clase de sustancias, llamadas sales, que son compuestos iónicos.

Si el medio es acuoso, la reacción la podemos representar como:

$$HX\ (aq) + MOH\ (aq) \rightleftharpoons MX\ (aq) + H_2O$$

y en el caso de que la base no sea hidroxilada

$$HX\ (aq) + B\ (aq) \rightleftharpoons BHX\ (aq)$$

Las correspondientes ecuaciones iónicas son:

$$H^+ + X^- + M^+ + OH^- \rightleftharpoons M^+ + X^- + H_2O$$
$$H^+ + X^- + B \rightleftharpoons BH^+ + X^-$$

Las sales formadas son MX y BHX respectivamente.

De acuerdo con la clasificación de ácidos y bases que hemos planteado anteriormente en este mismo capítulo, podremos obtener de su combinación diferentes clases de sales:

a) sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte

Ejemplo: $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$

b) sal proveniente de ácido débil y base fuerte

Ejemplo: $HCH_3COO + NaOH \rightleftharpoons NaCH_3COO + H_2O$

c) sal proveniente de ácido fuerte y base débil

Ejemplo: $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl$

d) sal proveniente de ácido débil y base débil.

Ejemplo: $HCH_3COO + NH_3 \rightleftharpoons NH_4CH_3COO$

¿Qué ocurre cuando estas sales se disuelven en agua?

En primer lugar consideramos que todas las sales solubles en agua se comportan como electrolitos fuertes, es decir,totalmente disociados (esto último es estrictamente válido si resultan soluciones moderadamente concentradas, generalmente por debajo de 0,10 M). Por lo tanto, plantearemos en forma general que:

$$M\,X \longrightarrow M^+\,(aq) + X^-\,(aq)$$

El agua a su vez está ionizada en:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

Los iones M^+ y X^-, provenientes de la sal, pueden o no reaccionar con las moléculas de agua de acuerdo a las características de los mismos. De reaccionar con el solvente se establecerían los siguientes equilibrios:

$$M^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons MOH + H_3O^+$$
$$X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^-$$

que se denominan *reacciones de hidrólisis*. Estas podrán producirse cuando MOH o HX sean bases o ácidos débiles respectivamente, porque de lo contrario, si fueran fuertes, estos equilibrios estarían totalmente desplazados hacia la izquierda o sea hacia la formación de M^+ y X^-.

De producirse una u otra reacción, o ambas, las concentraciones de H_3O^+ e OH^- de la solución ya no serían las correspondientes al agua. Por ello, el comportamiento ácido base de los cuatro tipos de sales que conocemos será diferente.

Analizaremos cada uno de los posibles casos:

1°) Sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte.

Consideremos un caso típico: NaCl. Al disolverse en agua se produce:

$$NaCl \longrightarrow Na^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$$

Como los iones Na^+ y Cl^- provienen ambos de electrolitos fuertes no experimentan ninguna reacción con el agua, por lo que no se altera el equilibrio ácido base propio del solvente y la solución será neutra.

$[H_3O^+] = [OH^-]$, independientemente de la concentración inicial de la sal.

Esto se puede comprobar considerando el balance de carga de la solución; en él participan los iones presentes Na^+, Cl^-, H_3O^+, OH^-.

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Como por cada "C" moles de sal disueltos en un determinado volumen

aparecen "C" moles de ion Cl^- y "C" moles de ion Na^+, tendremos que $[Na^+] = [Cl^-]$, y por lo tanto, en el balance de carga $[H_3O^+] = [OH^-]$, que es lo que caracteriza a una solución neutra.

En general, la reacción ácido base de una sal proveniente de ácido fuerte y base fuerte será neutra, independientemente de su concentración.

2°) Sal proveniente de ácido débil y base fuerte.

Si consideramos una sal NaX proveniente del ácido débil HX y de la base fuerte NaOH, al disolverse en agua se produce:

$$NaX \longrightarrow X^-\,(aq) + Na^+\,(aq)$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

pero a diferencia del caso anterior, aquí el anión X^-, al provenir de un ácido débil, lo regenera en parte por reacción con agua:

$$X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^- \qquad 12.14$$

Se dice entonces que el ion X^- se hidroliza, mientras el ion Na^+ no lo hace. Esto nos permite desde ya suponer que la solución acuosa de este tipo de sales tendrá reacción básica, debido a los iones OH^- generados por la hidrólisis del anión.

La constante de equilibrio correspondiente a la reacción 12.14 (hidrólisis del anión X^-) es:

$$Kc = \frac{[HX].[OH^-]}{[X^-].[H_2O]}$$

Llamaremos K_h, *constante de hidrólisis,* a:

$$Kc\,.\,[H_2O] = K_h = \frac{[HX].[OH^-]}{[X^-]} \qquad 12.15$$

Recordemos que la constante de ionización del ácido HX es:

$$K_a = \frac{[X^-].[H_3O^+]}{[HX]}$$

de donde se puede obtener la relación:

$$\frac{[HX]}{[X^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \qquad 12.16$$

Reemplazando 12.16 en 12.15, resulta

$$K_h = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \cdot [OH^-] = \frac{K_w}{K_a}$$

Se obtiene un resultado que se puede generalizar para cualquier sal proveniente de ácido débil monoprótico y base fuerte.

Si partimos de una sal NaX de concentración C_s, siendo la constante de ionización del ácido HX, K_a, escribimos el cuadro de concentraciones:

	$[X^-]$	[HX]	$[OH^-]$
Estado inicial	C_s	0	0
Estado final	$C_s - x$	x	x

Planteando la constante de hidrólisis K_h, se obtiene:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HX] \cdot [OH^-]}{[X^-]} = \frac{x \cdot x}{C_s - x} = \frac{x^2}{C_s - x} \qquad 12.17$$

con lo que llegamos a una ecuación cuadrática cuya solución, x, nos permite conocer el valor de la concentración de ion OH^- y, a través de K_w, poder despejar la concentración de H_3O^+.

Ejemplo 16:

Calcular la concentración de H_3O^+ y el pH de una solución $1{,}0.10^{-3}$ M de la sal NaX, a 25°C.

Dato : $K_{aHX} = 1{,}0.10^{-8}$

El valor de K_h es igual a $\frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{1{,}0.10^{-8}} = 1{,}0.10^{-6}$

Utilizando la ecuación 12.17, con el valor de $C_s = 1{,}0.10^{-3}$ M, se obtiene $x = 3{,}1.10^{-5}$ M $= [OH^-]$.

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{3{,}1.10^{-5}} = 3{,}2.10^{-10} \text{ M}$$

y el valor de pH $= -\log 3{,}2.10^{-10} = 9{,}49$, que es básico, característico de este tipo de sales.

Otra manera de resolver el problema es utilizando los balances de masa y carga. Las especies presentes en esta solución son

Na^+, H_3O^+, OH^-, X^- y HX

Balance de carga: $[Na^+] + [H_3O^+] = [X^-] + [OH^-]$ 12.18

Balances de masa: $1{,}0.10^{-3}$ M $= [Na^+]$
$1{,}0.10^{-3}$ M $= [HX] + [X^-]$ 12.19

Como la hidrólisis del ion X^- origina iones OH^-, la solución tendrá reacción básica; podemos entonces realizar la aproximación:

$$[OH^-] >> [H_3O^+]$$

Aplicando esta aproximación en 11.18 tenemos:

$$[Na^+] = [X^-] + [OH^-] \qquad 12.20$$

Si reemplazamos $[Na^+]$ por su valor, $1{,}0.10^{-3}$ M, y comparamos las ecuaciones 12.19 y 12.20 podemos comprobar que

$$[HX] = [OH^-] \qquad 12.21$$

y además $[X^-] = 1{,}0.10^{-3} - [OH^-]$ 12.22

Reemplazando 12.21 y 12.22 en la expresión de K_h lograremos plantear la misma en función de una única variable, $[OH^-]$:

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{1{,}0.10^{-3} - [OH^-]}$$

Esta ecuación es exactamente equivalente a la 12.17, empleada en la anterior forma de resolución de este problema. Por lo tanto los valores de $[OH^-]$ y de $[H_3O^+]$ coincidirán con los ya obtenidos; resta la verificación de la aproximación efectuada:

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = \frac{3{,}1.10^{-5}\ M}{3{,}2.10^{-10} M} > 100$$

con lo que queda justificada la aproximación.

Finalmente, podemos concluir que la disolución en agua de una sal proveniente de un ácido débil y de una base fuerte siempre producirá una reacción básica, independientemente de su concentración.

3°) Sal proveniente de base débil y ácido fuerte.

Si estudiamos el caso de una sal BCl, proveniente del ácido fuerte HCl y de la base débil BOH, al disolverse en agua tenemos los procesos

$$BCl \longrightarrow Cl^- (aq) + B^+ (aq)$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

En este sistema, el catión, que proviene de un electrolito débil, sufre una reacción de hidrólisis, mientras el ion Cl^- queda inalterado.

$$B^+ + 2\ H_2O \rightleftharpoons BOH + H_3O^+ \qquad 12.23$$

Como podemos observar, en la reacción 12.23 se generan iones H_3O^+, es decir que las soluciones acuosas de esta clase de sales tendrán reacción ácida.

La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[BOH].[H_3O^+]}{[B^+].[H_2O]^2}$$

Llamamos K_h, constante de hidrólisis, a la siguiente expresión

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = K_h = \frac{[BOH] \cdot [H_3O^+]}{[B^+]} \qquad 12.24$$

De la constante de ionización de la base, $K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$

se puede despejar $\frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$ y reemplazar en 12.24

$$K_h = \frac{[OH^-]}{K_b} \cdot [H_3O^+] = \frac{K_w}{K_b}$$, válido para cualquier sal de las características mencionadas.

Si consideramos que la concentración de la sal es C_s, el cuadro de concentraciones es

	[B⁺]	[BOH]	[H₃O⁺]
Estado inicial	C_s	0	0
Estado final	$C_s - x$	x	x

Reemplazamos en la expresión de la constante de hidrólisis K_h

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[BOH]\ [H_3O^+]}{[B^+]} = \frac{x^2}{C_s - x} \qquad 12.25$$

En esta ecuación cuadrática, el valor de x nos permite conocer la concentración de H_3O^+. ¿Cuál es la aproximación que estamos efectuando en esta resolución?

Ejemplo 17:

Calcular el pH de una solución $1{,}0.10^{-3}$ M de la sal BCl, a 25°C.

Datos: $K_w = 1{,}00.10^{-14}$; $K_{b\ BOH} = 1{,}0.10^{-9}$

El valor de $K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{1{,}0.10^{-9}} = 1{,}0.10^{-5}$

Empleando la ecuación 12.25, para la concentración de sal $1{,}0.10^{-3}$ M, el valor de $x = 9{,}5.10^{-5}\ M = [H_3O^+]$, con lo que

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 9{,}5.10^{-5} = 4{,}02$, valor que confirma el carácter ácido de este tipo de soluciones.

(Ejercicio para el lector: resolver este ejemplo con el método de balances de masa y carga).

Generalizando: estas sales presentarán una reacción ácida en agua, independientemente de su concentración.

4°) Sal proveniente de ácido débil y base débil.

Para analizar este caso consideremos una sal MX que proviene del ácido débil HX y de la base débil MOH.

Al disolver la sal ocurren las siguientes reacciones:

$$MX \longrightarrow M^+ (aq) + X^- (aq)$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

Como ambos iones provienen de electrolitos débiles, tendremos dos reacciones de hidrólisis:

$$M^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons MOH + H_3O^+ \qquad 12.26$$
$$X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^- \qquad 12.27$$

La reacción 12.26 presenta una constante de hidrólisis $K_{h1} = \frac{K_w}{K_b}$, donde K_b es la constante de ionización de la base MOH, y la reacción 12.27 una $K_{h2} = \frac{K_w}{K_a}$ donde K_a es la constante de ionización del ácido débil HX.

¿Cuál será la reacción ácido base que presentará una solución acuosa de estas características?

Dicha reacción dependerá de la magnitud relativa de desplazamiento hacia productos de las reacciones 12.26 y 12.27.

	Desplazamiento hacia productos para	Magnitud de constantes
i)	Reacción 12.26 > reacción 12.27	$K_{h1} > K_{h2}$
ii)	Reacción 12.26 = reacción 12.27	$K_{h1} = K_{h2}$
iii)	Reacción 12.26 < reacción 12.27	$K_{h1} < K_{h2}$

En cada caso se registrarán diferentes aportes de H_3O^+ y de OH^- al medio:

i)	$[H_3O^+] > [OH^-]$	Reacción ácida
ii)	$[H_3O^+] = [OH^-]$	Reacción neutra
iii)	$[H_3O^+] < [OH^-]$	Reacción básica

En el caso i), que K_{h1} sea mayor que K_{h2} significa que:

$$\frac{K_w}{K_b} > \frac{K_w}{K_a} \text{ ; entonces } K_a > K_b$$

Para el caso ii)

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{K_w}{K_a} \text{ ; entonces } K_a = K_b$$

Por lo anterior podemos deducir fácilmente para el caso iii) que $K_a < K_b$.

Resumamos estas conclusiones en el cuadro siguiente:

	Reacción ácido base	Ejemplo	K_a (25°C)	K_b (25°C)
$K_a > K_b$	ácida	NH_4F	$6{,}7.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-5}$
$K_a = K_b$	neutra	NH_4CH_3COO	$1{,}8.10^{-5}$	$1{,}8.10^{-5}$
$K_a < K_b$	básica	NH_4CN	$4{,}8.10^{-10}$	$1{,}8.10^{-5}$

Ejemplo 18:

Se tiene una solución acuosa de concentración C_s molar de la sal MX, que proviene del ácido débil HX ($K_a = 1{,}0.10^{-5}$) y de la base débil MOH ($K_b = 1{,}0.10^{-6}$). Calcular el valor de pH.

En la solución se producen las siguientes reacciones:

$$MX\,(s) \longrightarrow M^+ (aq) + X^- (aq)$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$
$$M^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons MOH + H_3O^+ \qquad K_{h1} = K_w/K_b$$
$$X^- + H_2O \rightleftharpoons HX + OH^- \qquad K_{h2} = K_w/K_a$$

En este caso debemos recurrir al método de resolución por balances de masa y carga, ya que es el único que nos permite obtener una expresión adecuada para el cálculo de pH.

Balance de carga	$[M^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [X^-]$	12.28
Balances de masa	$C_s = [M^+] + [MOH]$	12.29
	$C_s = [X^-] + [HX]$	12.30

En un sistema de estas características, con valores bajos de constantes de hidrólisis,

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{1{,}0.10^{-6}} = 1{,}0.10^{-8}$$

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{1{,}0.10^{-5}} = 1{,}0.10^{-9}$$

si la concentración C_s es suficientemente elevada supondremos que las concentraciones de H_3O^+ y de OH^- son despreciables frente a las concentraciones de M^+ y de X^-, respectivamente.

Entonces, en el balance de carga resulta que $[M^+] = [X^-]$.

De las ecuaciones 12.29 y 12.30 obtenemos que:
$[M^+] + [MOH] = [X^-] + [HX]$, por lo tanto $[MOH] = [HX]$

Planteamos la expresión de K_{h1}:

$$K_{h1} = \frac{[MOH] \cdot [H_3O^+]}{[M^+]} \text{ , de donde } [H_3O^+] = \frac{K_{h1} \cdot [M^+]}{[MOH]}$$

y como $K_{h1} = \frac{K_w}{K_b}$ resulta

$$[H_3O^+] = \frac{K_w \cdot [M^+]}{K_b \cdot [MOH]} \qquad 12.31$$

Por otra parte $K_a = \frac{[X^-] \cdot [H_3O^+]}{[HX]}$ entonces

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot [HX]}{[X^-]} \qquad 12.32$$

Multiplicando miembro a miembro 12.31 y 12.32 obtenemos

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_w \cdot K_a \cdot [M^+] \cdot [HX]}{K_b \cdot [X^-] \cdot [MOH]} \qquad 12.33$$

Como vimos anteriormente, $[M^+] = [X^-]$ y $[MOH] = [HX]$, por lo que podemos simplificar en 12.33, llegando a

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \qquad 12.34$$

y en términos de pH

$$pH = 1/2\ pK_w + 1/2\ pK_a - 1/2\ pK_b \qquad 12.35$$

Las ecuaciones 12.34 y 12.35, en las cuales no aparece en forma explícita el valor de C_s, quedan independientes de la concentración de la sal, pero debemos hacer la salvedad de que su validez está limitada a valores de C_s suficientemente elevados, ya que de otro modo no serán válidas las aproximaciones realizadas, $[H_3O^+] << [M^+]$ y $[OH^-] << [X^-]$

En nuestro ejemplo, donde $K_a = 1{,}0.10^{-5}$ y $K_b = 1{,}0.10^{-6}$, aplicando dichas ecuaciones obtenemos $[H_3O^+] = 3{,}2.10^{-7}$ M y pH = 6,50, lo que indica un medio ácido, resultado justificado ya que en este caso K_a es mayor que K_b.

Guía de estudio

1. ¿Cuáles son los iones que sufren reacciones de hidrólisis?
2. ¿Cuál será el pH de una solución acuosa de una sal proveniente de un ácido fuerte y una base fuerte, a 25°C? ¿Será el mismo a 90°C?
3. ¿El pH de una solución acuosa de una sal proveniente de un ácido débil y una base fuerte es mayor, menor o igual a 7, a 25°C? Justificar.
4. ¿El pH de una solución acuosa de una sal proveniente de un ácido fuerte y una base débil es mayor, menor o igual a 7, a 25°C? Justificar.
5. Expresar la constante de hidrólisis del anión de una sal proveniente de un ácido débil.
6. Expresar la constante de hidrólisis del catión de una sal proveniente de una base débil.
7. ¿De qué depende que la reacción ácido base de una sal proveniente de ácido débil y base débil sea neutra, ácida o básica?

Ejercitación

1. La constante de ionización del HCN es $4{,}8.10^{-10}$ a 25°C.
   Calcular las concentraciones de H_3O^+, OH^- y HCN en una solución preparada por agregado de 0,166 moles de NaCN a suficiente cantidad de agua para formar 450 cm^3 de solución.

   R: $3{,}6.10^{-12}$ M; $2{,}8.10^{-3}$ M; $2{,}8.10^{-3}$ M

2. a) Calcular la constante correspondiente a la reacción de hidrólisis del ion $HCOO^-$, si K_a HCOOH $= 1{,}34.10^{-4}$ a 25°C.
   b) Calcular las concentraciones de H_3O^+, OH^-, HCOOH y $HCOO^-$ en una solución acuosa 0,150 M de NaHCOO.

   R: a) $7{,}46.10^{-11}$
   b) $2{,}99.10^{-9}$ M; $3{,}35.10^{-6}$ M
   $3{,}35.10^{-6}$ M; $1{,}50.10^{-1}$ M

3. Calcular la concentración de H_3O^+ y el pH de una solución 0,010 M de KCN.
   Dato: K_a HCN 25°C $= 4{,}8.10^{-10}$

   R: $2{,}2.10^{-11}$ M; pH = 10,65

4. Calcular el pH, a 25°C, de:
   a) una solución acuosa 0,20 M de cloruro de piridonio, C_5H_5NHCl.
   b) una solución acuosa 0,20 M de cloruro de metilamonio, CH_3NH_3Cl.
   c) una solución acuosa 0,20 M de cloruro de dimetilamonio, $(CH_3)_2NH_2Cl$.

   Datos: K_b piridina $1{,}50.10^{-9}$
   K_b metilamina $4{,}17.10^{-4}$
   K_b dimetilamina $7{,}40.10^{-4}$

   R: a) 2,94
   b) 5,66
   c) 5,78

d) ¿Qué conclusión se obtiene de la comparación de los resultados anteriores?

5. Se determinó experimentalmente el pH de una solución 0,10 M de $NaCH_3COO$; el valor obtenido fue 8,88. Calcular la constante de hidrólisis del ion CH_3COO^-.

R: $5{,}8.10^{-10}$

6. Una solución 0,050 M de la sal de potasio de un ácido débil monoprótico tiene un pH 10,25 a 25°C. Calcular la constante de hidrólisis del anión y la constante de ionización de dicho ácido.

Dato: El KOH se comporta como base fuerte.

R: $6{,}3.10^{-7}$; $1{,}6.10^{-8}$

7. Indicar en forma cualitativa cuál es la reacción ácido base de una solución acuosa de cianuro de piridonio, C_5H_5NHCN.

Dato: $K_{b\ C_5H_5N} > K_{a\ HCN}$

Equilibrio ácido–base

Parte I

Soluciones amortiguadoras

Analizaremos ahora el comportamiento de soluciones formadas por un ácido débil y su base conjugada o una base débil y su ácido conjugado. Este tipo de soluciones se denominan *soluciones amortiguadoras*, y su nombre alude al hecho de ser soluciones capaces de resistir cambios de pH, frente al agregado de ácidos o bases. También se las llama soluciones reguladoras, o "buffer".

El estudio de estas soluciones es importante en varios campos:

a) en Biología y en Fisiología, ya que explica uno de los mecanismos que mantienen la constancia de los medios internos de los seres vivos.

b) en Química ya que en los laboratorios muchas veces es necesario producir reacciones manteniendo el pH constante.

A fin de comprender el significado de su nombre, haremos el cálculo de las concentraciones en el equilibrio de una de tales soluciones. Supongamos que se trata de una solución acuosa del ácido débil HA y su sal NaA, que aporta la base conjugada de dicho ácido, A^-.

Las reacciones que se producen a la vez son:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (1.36)$$

$$NaA \longrightarrow Na^+(aq) + A^-(aq) \qquad (1.37)$$

La expresión de la constante de ionización del ácido es

$$Ka = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

y reordenando obtenemos

$$[H_3O^+] = \frac{[HA] \cdot Ka}{[A^-]} \qquad (1.38)$$

Esta expresión nos indica que para calcular el pH de la solución necesitamos conocer el valor de Ka y las concentraciones en el equilibrio del ácido y de su base conjugada. Veamos cómo podemos averiguar esos valores.

Puesto que el ácido HA es débil, al disolverse en agua sólo una pequeña parte se disocia (reacción 12.36). Pero la solución contiene también iones A^-, provenientes de la disociación de la sal NaA (reacción 12.37). La presencia de estos iones, según nos indica el principio de Le Chatelier, desplazará el equilibrio de disociación del ácido (reacción 12.36) hacia la formación de reactivo (HA), disminuyendo en consecuencia dicha disociación. Por lo tanto, resulta aceptable considerar que la concentración del ácido débil en el equilibrio es aproximadamente igual a la concentración inicial del mismo. Nos queda por considerar la posibilidad de que la hidrólisis del anión A^- produzca algo de ácido sin disociar según:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad 12.39$$

Pero en una solución que ya contiene el ácido débil, este equilibrio estará desplazado hacia los reactivos y su contribución será despreciable.

En cuanto a la concentración del anión A^-, también podemos considerarla aproximadamente igual a la concentración de la sal, ya que la cantidad de A^- provenientes de la disociación del ácido (reacción 12.36) es muy pequeña, y la pérdida de A^- por hidrólisis (12.39) también, por los mismos argumentos anteriores.

Es decir que, en lugar de utilizar la expresión 12.38, podemos calcular la $[H_3O^+]$ de la solución del ácido débil y su sal, por medio de la siguiente expresión aproximada:

$$[H_3O^+] = \frac{Ca\ Ka}{Cs} \qquad 12.40$$

donde Ca es la concentración inicial de HA y Cs es la concentración inicial de la sal NaA.

Para el caso de una base débil (B) y su sal (HBX) las reacciones que se producen en la solución acuosa son:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^- \qquad 12.41$$
$$HBX \rightarrow HB^+ + X^- \qquad 12.42$$

Un razonamiento similar al anterior nos permitirá obtener, para este caso, la siguiente expresión aproximada:

$$[OH^-] = \frac{Cb\ Kb}{Cs} \qquad 12.43$$

y por lo tanto:

$$[H_3O^+] = \frac{Kw\ Cs}{Kb\ Cb} \qquad 12.44$$

donde Kb es la constante de ionización de la base B (reacción 12.41), Cb es la concentración inicial de la base y Cs es la concentración inicial de la sal (HBX) que proporciona el ácido conjugado.

Las expresiones 12.40 y 12.44 nos indican que la $[H_3O^+]$ de las soluciones amortiguadoras depende únicamente del valor de Ka o Kb y de la relación de las concentraciones de ácido (o base) y su base (o ácido) conjugada. Si se diluye una de estas soluciones, cambian las concentraciones de ácido y base conjugada, pero su relación se mantiene y por lo tanto no cambia el pH del medio. Por otra parte, como ya fue dicho, estas soluciones también se oponen al cambio de pH por agregado de pequeñas cantidades de ácidos o bases fuertes. Para comprobar el mecanismo por el cual actúan, analizaremos algunos ejemplos.

Ejemplo 19:

Calcular el pH de una solución que contiene ácido acético (HAc) y acetato de sodio (NaAc) en concentraciones 0,1 molar.
Dato: $Ka = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$

La concentración de ion hidronio de esta solución es:

$$[H_3O^+] = \frac{Ca.Ka}{Cs} = \frac{0{,}1 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}1} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Por lo tanto el pH será:

$$pH = 4{,}74$$

Ejemplo 20:

Comparar el cambio en el pH que se produce al agregar 1 ml de solución de HCl 1 M a 1 litro de: a) agua pura; b) la solución del ejemplo anterior.

a) En este caso agregamos 0,001 moles de H_3O^+ a 1 litro de agua. Obtenemos, en consecuencia, una solución 10^{-3} M en H_3O^+.
   Hemos pasado de un pH inicial de 7 (agua pura) a un valor final de 3.
b) En este caso, los iones hidronio agregados reaccionan con los aniones acetato presentes en la solución, generando ácido acético:
   $$Ac^- + H_3O^+ \rightarrow HAc + H_2O$$
   Las concentraciones de ácido y anión acetato serán ahora:

$$[HAc] = 0{,}1 + 0{,}001 = 0{,}101\ M$$
$$[Ac^-] = 0{,}1 - 0{,}001 = 0{,}099\ M$$

y el cálculo de la concentración de ion hidronio será:

$$[H_3O^+] = \frac{0{,}101\ Ka}{0{,}099} = 1{,}020\ Ka = 1{,}84.10^{-5}$$

por lo tanto resulta pH = 4,74

Como vemos, en este caso el pH del medio prácticamente no se altera por el agregado del ácido.

Ejemplo 21:

Se prepara una solución reguladora mezclando 200 cm^3 de una solución de NH_3 1,2 M con 300 cm^3 de solución 0,60 M de NH_4Cl.

Suponiendo volúmenes aditivos, calcular:

a) cuál será el valor del pH de esta solución;
b) cuál será dicho valor cuando se agrega 0,040 moles de H^+
Kb $NH_3 = 1{,}8.10^{-5}$

a) Primero calcularemos las concentraciones molares de NH_3 y de NH_4Cl en la solución reguladora.

NH_3 1000 cm^3 _____ 1,2 mol
200 cm^3 _____ $x = \frac{1{,}2\ .\ 200}{1000} = 0{,}24$ mol

Como el volumen final de solución es de 500 cm^3:

500 cm^3 _____ 0,24 mol de NH_3
1000 cm^3 _____ x = 0,48 mol
$[NH_3] = 0{,}48\ M$

NH_4Cl 1000 cm^3 _____ 0,60 mol
300 cm^3 _____ $x = \frac{0{,}60\ .\ 300}{1000} = 0{,}18$ mol

En la solución final:

500 cm^3 _____ 0,18 mol
1000 cm^3 _____ x = 0,36 mol
$[NH_4Cl] = 0{,}36\ M$

Entonces:

$$[H_3O^+] = \frac{Kw.Cs}{Kb.Cb} = \frac{1.10^{-14}\ .\ 0{,}36}{1{,}8.10^{-5}\ .\ 0{,}48} = 4{,}17\ .\ 10^{-10}$$

y el pH resulta pH = 9,4

b) El agregado de 0,040 moles de H^+ produciría la siguiente reacción:
$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$

por lo tanto:

NH_3 0,24 – 0,04 = 0,20 moles en 500 cm^3
$[NH_3] = 0{,}40\ M$

NH_4^+ 0,18 + 0,04 = 0,22 moles en 500 cm^3
$[NH_4^+] = 0{,}44\ M$

Entonces:
$$[H_3O^+] = \frac{1{,}0.10^{-14}\ .\ 0{,}40}{1{,}8.10^{-5}\ .\ 0{,}44} = 5{,}05\ .\ 10^{-10}\ M$$

y el pH será: pH = 9,3

Ejemplo 22:

Los líquidos del organismo humano en estado de salud se caracterizan por mantener constantes las concentraciones de las sustancias disueltas: proteínas, sales de Na^+, K^+, etc. Los mecanismos que actúan son diferentes, pero el pH se mantiene constante por la presencia de diferentes sistemas reguladores; uno de los más importantes es el constituído por los equilibrios:

$$H_2O + H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$
$$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$$

Se sabe que la concentración total de $H_2CO_3 + HCO_3^-$ en sangre es 0,027 M, y que el 95% está al estado de HCO_3^-. Calcular el pH que tendría a 25° C una solución acuosa que tuviese la misma concentración de HCO_3^- y H_2CO_3 que la sangre.

El ácido carbónico es un ácido diprótico, es decir tiene dos protones para ionizar. Las reacciones de los equilibrios de ionización son:

$$H_2O + H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad K_1 = 4{,}3.10^{-7}$$

y $$H_2O + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^- + H_3O^+ \; K_2 = 5{,}6.10^{-11}$$

Resolveremos el ejemplo suponiendo que la concentración de anión carbonato es despreciable, es decir que el segundo equilibrio está muy desplazado hacia los reactivos.
Entonces:

$$[H_2CO_3] = 0{,}027.0{,}05$$
$$[HCO_3^-] = 0{,}027.0{,}95$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_1 \cdot [H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{4{,}3.10^{-7} \cdot 0{,}05}{0{,}95} = 2{,}26.10^{-8}$$

y resulta: $pH = 7{,}6$

Debemos aclarar que las aproximaciones realizadas en los cálculos son válidas si el ácido y su base conjugada están presentes en concentraciones considerables, y si además la concentración del ácido es mucho mayor que el valor de su constante de disociación. La misma consideración es válida para una solución de una base y su ácido conjugado.

Guía de estudio

1. ¿Cuál es la propiedad más importante de una solución reguladora?
2. ¿Qué sustancias se necesitan para preparar una solución reguladora?
3. El pH de una solución reguladora ¿varía con la temperatura?
4. ¿Se podría usar el par HCl, Cl^- para preparar una solución reguladora?

Ejercitación

1. Se tiene una solución acuosa de HCN y NaCN. Determinar el pH de la solución cuando:

   a) las concentraciones del ácido y su base conjugada son iguales;
   b) la concentración del ácido es diez veces superior a la de la base conjugada;
   c) la concentración de la base conjugada es diez veces superior a la del ácido.

   Dato: Ka HCN a 25° C = $4{,}8.10^{-10}$

   R: a) pH = 9,3
   b) pH = 8,3
   c) pH = 10,3

2. Una solución de ácido acético, HCH_3COO, y acetato de sodio, $NaCH_3COO$, tiene un pH = 5,2. La concentración del ácido es 0,10 M. ¿Cuál será la concentración de la sal?
   Dato: Ka (25° C) = $1{,}8.10^{-5}$

   R: 0,29 M

3. Se toman 500 cm^3 de la solución del ejercicio anterior y se agrega agua hasta obtener 1000 cm^3. Determinar el pH de la nueva solución.

   R: pH = 5,2

4. Considerando la solución del ejercicio 2, determinar a cuánto habrá que llevar la concentración del ácido para obtener una solución de pH = 5,0

   R: 0,16 M

5. Calcular cuántos gramos de acetato de sodio sólido (Mr = 82) deben agregarse a 200 ml de solución 6,0 M de ácido acético, para obtener una solución reguladora cuyo pH sea 3,62.

   R: 7,4 g

6. La trimetilamina, $(CH_3)_3N$ disuelta en agua establece el siguiente equilibrio:

$$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons OH^- + (CH_3)_3\,NH^+$$

   Si se prepara una solución 0,05 M de trimetilamina y 0,15 M de cloruro de trimetilamonio $(CH_3)_3NHCl$, ¿qué valor tendrá el pH de la solución?
   Dato: Kb (25° C) = $7{,}4.10^{-5}$

   R: pH = 9,4

7. A 100 ml de la solución del ejercicio anterior se le agrega 0,001 mol de OH^-. Calcular el pH de la solución resultante.

   R: pH = 9,5

8. Determinar el pH de la solución que se obtiene al mezclar 100 ml de solución 0,02 M de HCl y 100 ml de solución 0,10 M de NaCN.
   Dato: Ka del HCN a 25° C = $4{,}8.10^{-10}$

   R: pH = 9,9

Equilibrio ácido base

Parte D

Concepto de equivalente ácido base. Normalidad ácido base

Dada la reacción de un ácido HX con una base MOH:

$$HX + MOH \rightleftharpoons MX + H_2O$$

si el número de moles de iones OH^- aportados por la base es igual al número de moles de iones H^+ proporcionados por el ácido, se dice que han reaccionado en cantidades equivalentes.

El concepto de equivalente ácido base es útil en el trabajo de rutina de un laboratorio químico como modo de simplificar los cálculos.

Se define al *equivalente gramo de un ácido* como la masa de dicho ácido (expresada en gramos) que proporciona (en solución acuosa) un mol de iones H^+.

De igual forma, el *equivalente gramo de una base* es la masa de dicha base (expresada en gramos) que origina en solución acuosa un mol de iones OH^-.

Ejemplo 23:

Si consideramos que el ácido H_2SO_4 interviene en una reacción ácido base liberando dos moles de iones H^+ por cada mol de ácido tendremos:

$$2 \text{ mol } H^+ \text{ —— } 1 \text{ mol } H_2SO_4$$
$$1 \text{ mol } H^+ \text{ —— } x = \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2} = 0{,}5 \text{ mol } H_2SO_4$$

Como la masa molar de H_2SO_4 es 98 , 0,5 mol corresponde a una masa de 49 g, que es el equivalente gramo del H_2SO_4 en esta reacción.

Ejemplo 24:

Calcular el equivalente gramo (eq. g) del NaOH.

Como el NaOH al reaccionar libera por cada mol un mol de iones OH^-, el equivalente gramo en este caso coincide con la masa molar.

$$\text{eq.g NaOH} = \text{masa molar NaOH} = 40 \text{ g}.$$

En una reacción de neutralización entre H_2SO_4 e NaOH necesitaremos por cada eq.g de ácido (49 g), un eq.g de base (40 g).

En general, en toda neutralización se cumple que

$$\text{N° eq.g de ácido} = \text{N° eq.g de base}$$

Comprobaremos esta conclusión. Para ello escribamos la ecuación correspondiente a la neutralización entre H_2SO_4 e NaOH :

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

Si reaccionan

1 mol	2 mol
98 g	80 g
2 eq.g	2 eq.g

Es evidente que si conocemos el número de eq.g de ácido que han reaccionado podremos averigurar el número de eq.g de base utilizados para la neutralización.

Ejemplo 25:

Calcular cuántos eq.g de NaOH se necesitan para neutralizar 126 g de HNO_3 (Mr = 63,0).

Calcularemos en primer lugar el número de eq.g de ácido que reaccionan.
Como la masa (en gramos) de HNO_3 que libera un mol de H^+ es igual a la masa molar, resulta:

$$\text{eq.g} = 63{,}0 \text{ g}$$

Si 63,0 g HNO_3 —— 1 eq.g
126 g HNO_3 —— x = 2 eq.g

Por lo tanto se requieren 2 eq.g de base.

Comparemos estos dos últimos ejemplos:
H_2SO_4 Reaccionó liberando dos moles de H^+ por cada mol de ácido.

$$\text{eq.g} = \frac{\text{masa molar de } H_2SO_4}{2}$$

HNO_3 Reaccionó liberando un mol de H^+ por cada mol de ácido.

$$\text{eq. g} = \frac{\text{masa molar de } HNO_3}{1}$$

Generalizando, tendremos para los ácidos:

$$\text{eq.g} = \frac{\text{masa molar del ácido}}{\text{número de moles de } H^+ \text{ disociados por mol de ácido}}$$

y en forma similar para las bases:

$$\text{eq.g} = \frac{\text{masa molar de la base}}{\text{número de moles de } OH^- \text{ disociados por mol de base}}$$

Ejemplo 26:

Se tienen 5,0 moles de $Al(OH)_3$. ¿A cuántos eq.g corresponden?

Como la Mr del $Al(OH)_3$ es 78,0 la masa correspondiente a 5,0 moles es de 390 g. Si consideramos que el $Al(OH)_3$ reacciona liberando 3 moles de iones OH^- por mol de base.

$$\text{eq.g} = \frac{78 \text{ g}}{3} = 26 \text{ g}$$

26 g —————— 1 eq.g
390 g —————— x = 15 eq.g de $Al(OH)_3$

Ejemplo 27:

Calcular el número de eq.g de HCl en una masa de 4,89 g de dicho ácido.

Como el HCl libera un mol de H^+ por cada mol de ácido,

$$\text{eq.g} = \frac{\text{masa molar HCl}}{1} = 36{,}5 \text{ g}$$

36,5 g ——— 1 eq.g
4,89 g ——— x = 0,134 eq.g

Cabe destacar que, al trabajar con ácidos polipróticos (ácidos capaces de suministrar más de un mol de H^+ por mol de dicho ácido) o con bases polibásicas (bases capaces de originar más de 1 mol de OH^- por mol de base), pueden aparecer diferentes valores de eq.g para una misma especie, según como haya reaccionado.

Ejemplo 28:

Calcular el eq.g de H_2SO_4 en la reacción:

$$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$$

Como en esta reacción el H_2SO_4 sólo ha liberado un mol de H^+ por mol de ácido el eq.g será:

$$\text{eq.g} = \frac{\text{masa molar de } H_2SO_4}{1} = 98 \text{ g}$$

Este valor es el doble del que obtuvimos en el ejemplo 23, donde el H_2SO_4 reaccionaba en forma diferente.

El resultado del ejemplo anterior nos indica que el concepto de equivalente se basa en el comportamiento de la sustancia en un tipo particular de reacción, a diferencia del concepto de masa molar, que se basa en la composición química de la sustancia y tiene un valor único.

Es de gran utilidad, en las reacciones de neutralización, entre otras, el empleo del concepto de *normalidad* (N) de una solución, que se define como la concentración expresada en equivalentes gramo de soluto por dm^3 de solución.

Ejemplo 29:

2,0 dm^3 de una solución acuosa de HNO_3 contienen 31,5 g de ácido disueltos. ¿Cuál es la normalidad de esta solución?

$$\text{eq.g } HNO_3 = \frac{\text{masa molar } HNO_3}{1} = 63{,}0 \text{ g}$$

63,0 g ——— 1 eq.g
31,5 g ——— x = 0,50 eq.g

2,0 dm^3 ——— 0,50 eq.g
1,0 dm^3 ——— x = 0,25 eq.g

La concentración de la solución es 0,25 N

Si recordamos la igualdad planteada anteriormente

$$N^o \text{ eq.g de ácido} = N^o \text{ eq.g de base}$$

y consideramos que se neutralizan exactamente Va dm^3 de una solución de normalidad Na de un ácido con Vb dm^3 de una solución de base de normalidad Nb, se cumplirá

$$N^o \text{ eq.g de ácido} = \boxed{V_a.N_a = V_b.N_b} = N^o \text{ eq.g de base}$$

expresión de gran aplicación en trabajos de laboratorio.

Ejemplo 30:

Se neutralizan exactamente 15 cm^3 de una solución 0,50 N de un ácido con 25 cm^3 de una solución básica de normalidad incógnita N_b. Calcular N_b.

Utilizando $V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b$

$$N_b = \frac{V_a \cdot N_a}{V_b} = \frac{0{,}015 \text{ dm}^3 . 0{,}50 \text{ N}}{0{,}025 \text{ dm}^3} = 0{,}30 \text{ N}$$

Ejemplo 31:

Calcular la normalidad y la molaridad de una solución de H_2SO_4 (reacciona cediendo dos moles de H^+), si 25 cm^3 de la misma neutralizan 50 cm^3 de una solución 0,20 N de KOH.

$$N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} = \frac{0{,}050 \text{ dm}^3 . 0{,}20 \text{ N}}{0{,}025 \text{ dm}^3} = 0{,}40 \text{ N}$$

Como la normalidad es 0,40 eq.g dm^{-3}, se puede plantear:

1 eq.g H_2SO_4 ——— 49 g
0,40 eq.g H_2SO_4 ——— x = 19,6 g

98 g H_2SO_4 ———— 1 mol
19,6 g H_2SO_4 ———— x = 0,20 mol

Por lo tanto, como hay 0,20 mol dm^{-3}, la molaridad es 0,20.

Guía de estudio

1. ¿Qué se entiende por equivalente gramo de un ácido? ¿Y de una base? Dar ejemplos.
2. En una neutralización, ¿qué condición debe cumplir el número de equivalentes gramo del ácido con respecto al de la base?
3. Para una determinada sustancia, ¿qué diferencia existe entre el concepto de masa molar y el de equivalente gramo?
4. Definir normalidad ácido base.

Ejercitación

1. Se hacen reaccionar 3 eq.g de H_2SO_4 con 2 eq.g de $Al(OH)_3$ para obtener $Al_2(SO_4)_3$ y H_2O. ¿Qué reactivo está en exceso?

2. Calcular el equivalente gramo del H_3PO_4 cuando reacciona con NaOH para formar: a) H_2O y Na_2HPO_4; b) H_2O y Na_3PO_4.
   Escribir las ecuaciones correspondientes en cada caso.
   Dato: $Mr_{H_3PO_4} = 98{,}0$
   R: a) 49,0 g
   b) 32,7 g

3. Cacular la masa de $Ca(OH)_2$ que existe en 5,00 dm^3 de solución acuosa $1{,}00.10^{-3}$ N. El $Ca(OH)_2$ libera dos moles de OH^- por mol de base.
   Datos: Ar: Ca = 40,0 ; O = 16,0 ; H = 1,00
   R: 0,185 g

4. Se mezclan 50 cm^3 de solución acuosa de H_2SO_4 0,100 N con 30 cm^3 de solución acuosa de H_2SO_4 al 20% m/V.
   Calcular la normalidad de la solución resultante. Considerar volúmenes aditivos y que el H_2SO_4 libera dos moles de H^+ por mol de ácido.
   Dato: $Mr_{H_2SO_4} = 98{,}0$
   R: 1,6 N

5. Se hacen reaccionar 5,0 cm^3 de una solución acuosa de HCl al 3,0% m/V con 80 cm^3 de solución acuosa de $Ca(OH)_2$ 0,010 N. Sabiendo que el $CaCl_2$ es soluble en agua, calcular la composición de la solución resultante, expresada en molaridades. Considerar volúmenes aditivos.
   Dato: $Mr_{HCl} = 36{,}5$
   R: $CaCl_2$ $4{,}7.10^{-3}$ M; HCl $3{,}9.10^{-2}$ M

6. 25,0 cm^3 de una solución de HX consumen 32,5 cm^3 de una solución 0,105 N de NaOH. Calcular la normalidad del ácido.
   R: 0,136 N

7. Se produce la siguiente reacción de neutralización:
   $$H_2A + 2\ KOH \longrightarrow K_2A + 2\ H_2O$$
   Si reaccionan 2,50 g del ácido H_2A (Mr = 100) con 50,0 cm^3 de solución de KOH de normalidad incógnita, calcular dicha normalidad.
   R: 1,00 N

Parte E

Valoración ácido–base

En los laboratorios químicos es habitual la necesidad de determinar la concentración de una solución.

La determinación cuantitativa de una especie química presente en una muestra problema implica algún tipo de medición final; si se trata de la medición de un volumen, el método pertenece el *análisis volumétrico.*

Dentro del análisis volumétrico uno de los procedimientos más simples es la *titulación o valoración.* Este método consiste en agregar, cuidadosa y lentamente, una solución de un reactivo adecuado y de concentración conocida (*solución patrón*) a la muestra problema, cuya concentración queremos determinar. Nos referiremos a la titulación ácido–base.

El volumen de solución patrón que debemos agregar tiene que ser el necesario y suficiente para que reaccione totalmente el ácido o la base cuyo análisis cuantitativo estamos efectuando. Debemos agregar a la solución problema un volumen de solución patrón que contenga un número de equivalentes de reactivo igual al número de equivalentes de la especie química analizada en la muestra problema.

Cuando llegamos a esta situación (igualdad en el número de equivalentes) decimos que se ha alcanzado el *punto de equivalencia.*

Por ejemplo, se llega al punto de equivalencia en la valoración de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio cuando se ha añadido 1 equivalente gramo de NaOH por cada 1 equivalente gramo de HCl presente en la muestra. La ecuación correspondiente a la reacción:

$$\begin{array}{ccc} HCl + NaOH & \rightarrow & NaCl + H_2O \\ 1\ mol \quad 1mol & & \\ 1\ eq.\ g \quad 1eq.\ g & & \end{array}$$

Si valoramos una solución de H_2SO_4 con otra de NaOH, en el punto de equivalencia se tiene que cumplir la misma condición que en el caso anterior, es decir, que el nº de equivalentes de base sea igual al nº de equivalentes de ácido.

La ecuación correspondiente a la reacción es:

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$
1 mol 2 mol
2 eq.g 2 eq.g

Como vemos, la relación estequiométrica en moles no es necesariamente igual a dicha relación expresada en equivalentes–gramo.

El punto de equivalencia en una titulación es un concepto que se puede definir teóricamente. En la práctica sólo podemos determinarlo aproximadamente por observación de ciertos cambios físicos que se producen en el sistema cuando está en las proximidades de dicho punto. Estos cambios son detectables en el llamado *punto final* de la valoración.

Indicadores

Una forma de detectar el punto final es hacer la valoración en presencia de un *indicador*, es decir, una sustancia cuyo color depende del medio en el que se encuentra.

Existen indicadores naturales y sintéticos.

Los pétalos de muchas flores contienen indicadores ácido-base, también la remolacha, el repollo colorado y el té.

En los laboratorios químicos los indicadores de este tipo que más se usan son: tornasol (natural), fenolftaleína, heliantina, etc.

Desde el punto de vista químico los indicadores ácido–base son, en general, compuestos de estructura compleja que se comportan como ácidos o bases débiles. Si el indicador es un ácido débil, su reacción de disociación será:

$$H_2O + HIn \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$$

En forma simplificada:

$$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+ \qquad Ka = \frac{[H^+]\,.\,[In^-]}{[HIn]}$$

Por ejemplo, para la fenolftaleína $Ka = 10^{-9}$
Podemos escribir también:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{Ka}{[H^+]}$$

Las especies químicas In^- y HIn tienen diferentes colores. Por lo tanto, según cuál sea la especie predominante será el color de la solución. Por ejemplo, para la fenolftaleína HIn es incolora y In^- es de color rojo–fucsia. En consecuencia, en una solución en la cual la $[H^+]$ es elevada, por ejemplo 10^{-2}M, el cociente $[In^-]$ / [HIn] tendrá un valor pequeño (10^{-7}) y por lo tanto [HIn] es mayor que $[In^-]$, con lo que el color predominante será el de la especie HIn. A pH = 2 la fenolftaleína se percibe incolora.

Con un razonamiento similar podemos concluir que en un medio de pH = 11 la especie que predomina es In^-, y por lo tanto, se detectará el color rojo–fucsia.

Si al sistema anterior (solución de pH=11 y fenolftaleína) que tiene carácter básico, le agregamos un ácido hasta que su pH sea, por ejemplo, 5 ¿qué ocurrirá con el color del indicador? Evidentemente, se producirá un cambio o viraje del color: de rojo–fucsia pasará a incoloro. ¿Por qué?

Hemos visto que en un sistema en el cual existe un indicador como la fenolftaleína, se establece el equilibrio:

$$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+$$
forma ácida — forma básica

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, un agregado de H^+ favorecería la reacción de derecha a izquierda (←), con el fin de lograr un nuevo estado de equilibrio, aumentando [HIn] y disminuyendo $[In^-]$.

El ojo humano no tiene capacidad suficiente para diferenciar matices. Es por ésto que en la solución tiene que existir, como mínimo, aproximadamente una décima parte de una de las formas del indicador respecto de la otra, para que comience a apreciarse su color. Cuando se percibe el viraje del indicador es porque se produjo un desplazamiento significativo en su equilibrio de disociación; cuando desde una situación donde el exceso es por lo menos de 10 veces de una forma sobre la otra, se pasa a la inversa.

Experimentalmente se verifica que el cambio de color se produce paulatinamente en un intervalo de pH que en general es de 2 unidades. El intervalo de viraje de algunos indicadores es mayor o menor que 2 unidades, esto depende de las características del indicador. También hay que tener en cuenta que la capacidad para distinguir matices depende del observador. Veamos algunos ejemplos en la siguiente Tabla.

Tabla 12.VI

Nombre del indicador	Intervalo de viraje	Color en medio	
		ácido	básico
Heliantina (anaranjado de metilo)	3,8–4,4	rojo	amarillo
Fenolftaleína	8,0–9,6	incoloro	rojo–fucsia
Violeta de metilo	0,5–1,5	amarillo	azul
Azul de bromotimol	6,0–7,6	amarillo	azul

De los métodos volumétricos, las *volumetrías de neutralización* de un ácido fuerte con una base fuerte son las más simples. Nos referiremos ahora a una de ellas.

Ya hemos visto que la ecuación iónica neta correspondiente a una neutralización es:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$$

o en forma simplificada:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Una de las formas de estudiar el proceso de neutralización consiste en seguir el cambio de pH en el sistema. Para visualizarlo, podemos construir una curva representando en ordenadas el pH y en abscisas el volumen de solución valorante (solución patrón).

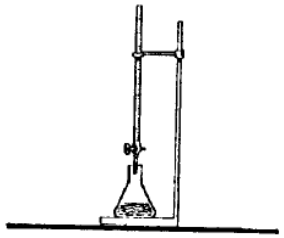


Figura 12.1

Si en un erlenmeyer colocamos 50,0 cm^3 de solución de HCl 0,10 N, unas gotas de solución del indicador, y le vamos agregando cantidades de solución de NaOH 0,10 N desde una bureta, podemos calcular el pH del sistema inicial y el de los sistemas sucesivos, de la siguiente manera.

Cálculo del pH inicial:

El sistema inicial tiene $[H^+] = 10^{-1}$ ya que se trata de una solución de HCl 0,1N. El pH inicial es 1.

Cálculo del pH luego de agregar 10,0 cm^3 de NaOH 0,10 N:

Consideraremos volúmenes aditivos. Calcularemos primero el número de moles de H^+ provenientes de la solución de HCl.

$$n_{H^+} = n^o \text{ eq.g de ácido} = V \,.\, N = 0{,}05 \,.\, 0{,}1 = 5{,}0 \,.\, 10^{-3}$$

Ahora calcularemos los que están presentes en el sistema, luego del agregado de la solución básica, cuyos OH^- reaccionan con los H^+.

El número de moles de OH^- añadido es:

$$n_{OH^-} = n^o \text{ eq. g de base} = V \,.\, N = 0{,}01 \,.\, 0{,}1 = 1{,}0 \,.\, 10^{-3}$$

Por lo tanto, quedan aún en el sistema:

$$n_{H^+} = 5{,}0.10^{-3} - 1{,}0.10^{-3} = 4{,}0.10^{-3}$$

Este número de moles de H^+ está presente en 60 cm^3 de solución. Podemos, entonces, calcular la $[H^+]$ y el pH. El resultado de este último es 1,18. Hacemos notar que en el cálculo no hemos tenido en cuenta los H^+ provenientes del agua (¿por qué?).

Cálculo del pH después de añadir 25,0 cm^3 de NaOH 0,10N:

Procediendo de la misma manera que en el caso anterior, hacemos los cálculos y obtenemos como resultado pH = 1,48.

Con el fin de graficar pH vs volumen de solución patrón, nos conviene tener también los valores de pH para 40,0, 49,0, 49,9 y 49,99 cm^3 de NaOH 0,10 N agregados. Lo proponemos como ejercicio.

Cálculo del pH luego de agregar 50,0 cm^3 de NaOH 0,10 N:

$$n_{H^+} = 0{,}05 \,.\, 0{,}1 = 5 \,.\, 10^{-3} = n^o \text{ eq. g de ácido}$$

$$n_{OH^-} = 0{,}05 \,.\, 0{,}1 = 5 \,.\, 10^{-3} = n^o \text{ eq. g de base}$$

Se ha alcanzado el punto de equivalencia, no hay exceso ni de ácido ni de base. Los iones H^+ y OH^- presentes en la solución son únicamente los aportados por el agua, por lo tanto, el pH es 7.

Cálculo del pH luego de agregar 50,01 cm^3 de NaOH 0,10 N:

nº moles OH^- provenientes de la solución básica = $5{,}001 \cdot 10^{-3}$
nº moles H^+ provenientes de la solución ácida = $5{,}00 \cdot 10^{-3}$.
nº moles OH^- en exceso = $1{,}0.10^{-6}$
$[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$
pH = 14,00 – 5,00 = 9,00

Para realizar el gráfico es conveniente calcular los valores de pH para 50,1 51,0 y 60,0 cm^3 de NaOH 0,10 N.

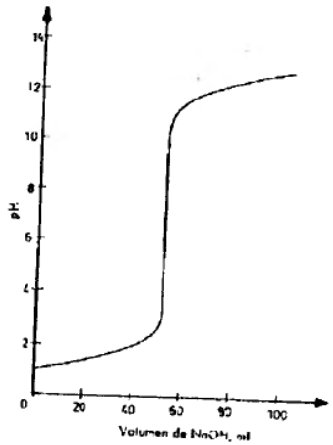


Figura 12.2

En el gráfico se aprecia claramente una variación muy marcada del pH en las proximidades del punto de equivalencia.

Como pudimos verlo en los cálculos, el agregado de 49,99 cm^3 de solución valorante dio un pH = 5. Al agregar 50,01 cm^3 de solución valorante el pH resulta ser igual a 9, es decir que una diferencia de 0,02 cm^3 de solución de NaOH produjo un salto de pH de 4 unidades.

Elección del indicador

Observemos la figura que sigue:

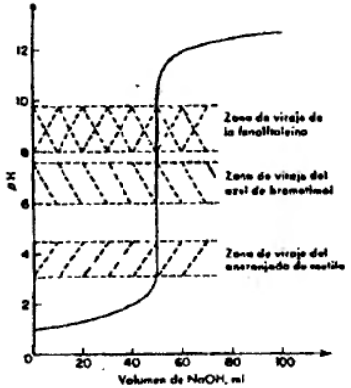


Figura 12.3

En la figura vemos indicadas las zonas de viraje de tres indicadores habitualmente usados en el laboratorio. En el caso estudiado, cualquiera de ellos nos serviría para determinar el punto final con error desestimable. En cambio, el violeta de metilo no podrá ser usado ya que su rango de viraje (ver tabla 12.VI es 0,5 –1,5 y el salto de pH en la titulación de HCl 0,10 N con NaOH 0,10 N se da entre 3 y 10.

La curva analizada es de aplicación general para valoraciones de ácidos fuertes con bases fuertes.

En el caso de una titulación en la cual intervenga un ácido o una base débil, la forma de la curva es diferente. Los cálculos para deducirla son más complejos ya que hay que tener en cuenta el equilibrio de disociación del ácido o de la base.

Por ejemplo, para el caso de una titulación de ácido acético con hidróxido de sodio se obtiene una curva semejante a la que sigue.

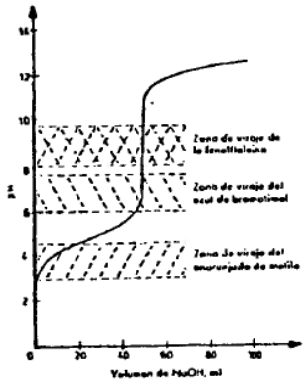


Figura 12.4

Ahora el salto de pH en las proximidades del punto de equivalencia es menor que en el caso anteriormente analizado.

Además, el pH correspondiente al punto de equivalencia no es 7.

Tal como hemos visto, muchas soluciones acuosas de sales no son neutras. Esto es debido a la hidrólisis que pueden sufrir los iones de la sal.

Al realizar una valoración se debe buscar el indicador adecuado según el ácido y la base con que se trabaje. El pH en el punto de equivalencia debe pertenecer al intervalo de viraje del indicador a usar.

A través de algunos ejemplos veamos cómo se realizan cálculos relacionados con el tema visto anteriormente.

Ejemplo 32:

La neutralización de 0,9 g de un ácido sólido requirió 30,0 ml de solución 0,15 N de NaOH. ¿Cuál es la masa de 1 eq.g del ácido?

n^o eq.g de base = $3{,}0.10^{-2}$ l . 0,15 eq.g/l = $4{,}5.10^{-3}$ eq.g
n^o eq.g de ácido = $4{,}5.10^{-3}$ eq.g

$4{,}5.10^{-3}$ eq.g _____ 0,9 g
1 eq.g _____ x = 200 g

Ejemplo 33:

¿Cuál es la molaridad de una solución acuosa de sulfato (VI) de hidrógeno si para titular 30,0 cm^3 de la misma se requirieron 10,0 cm^3 de solución acuosa 0,3 M de hidróxido de potasio?

$$n^o \text{ eq.g de ácido} = n^o \text{ eq.g de base}$$
$$V_{ác.} \cdot N_{ác.} = V_{base} \cdot N_{base}$$
$$N_{ác} = 0{,}1$$

Como:

1 eq.g ác. = 1 mol/2 (ver la fórmula del ácido)
0,1 eq.g = 0,05 mol

Entonces:

0,1 N = 0,05 M

Ejemplo 34:

¿Cuántos ml de solución 2,0 N de KOH se necesitan para neutralizar 15,0 ml de solución de ácido sulfúrico 0,2N?

$$n^o \text{ eq.g ác.} = n^o \text{ eq.g base}$$
$$0{,}015 \text{ l} \cdot 0{,}2 \text{ eq.g/l} = 3{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ eq.g}$$

$$V_{base} = n^o \text{ eq.g base}/N_{base} = 1{,}5.10^{-3} \text{ l} = 1{,}5 \text{ ml}$$

Guía de estudio

1. ¿En qué consiste una titulación? ¿Para qué se realiza?
2. En una titulación, ¿cuándo se alcanza el punto de equivalencia?
3. ¿Qué diferencia hay entre el punto final y el punto de equivalencia?
4. ¿A qué se llama solución patrón?
5. ¿Qué es un indicador? Dar ejemplos.
6. ¿Qué se entiende por intervalo de viraje de un indicador?
7. ¿Cuál es la ecuación iónica neta correspondiente a una neutralización?
8. En una titulación de un ácido fuerte con una base fuerte, ¿qué valor toma el pH de la solución en el punto de equivalencia?
9. Si se titula un ácido fuerte con una base débil, el pH en el punto de equivalencia ¿será mayor o menor que 7? ¿Por qué?

Ejercitación

1. Se mezclan 30 ml de solución acuosa de H_2SO_4 0,3 N con 20 ml de solución acuosa de NaOH 0,3 N. Calcular el pH del sistema resultante.

   R: 0,22

2. Se usaron 30 ml de solución de ácido sulfúrico al 10% m/V para titular 20 ml de una solución de hidróxido de potasio. ¿Cuál es la normalidad de la solución básica?

   R: 3,06

3. Se valoró una solución de un ácido diprótico con una solución de NaOH 0,02 M. Se requirieron 30 ml de esta solución para neutralizar 20 ml de la solución ácida. ¿Cuál era la N y la M de dicha solución?

   R: 0,03 ; 0,15

4. Se utilizaron 25,5 ml de HCl 0,1 M para neutralizar 10,0 ml de solución de NaOH de concentración desconocida. Calcular:
   a) la N y la M de la solución básica
   b) el pH de la solución básica
   c) la masa de sal formada

   R: a) 0,265 N; 0,265 M
   b) 13,42
   c) 0,155 g

5. ¿Cuántos ml de solución 3,0 M de NaOH se necesitan para neutralizar 10,0 ml de solución de HCl al 7,3 % m/V?

   R: 6,6

6. ¿Qué volumen de solución de ácido sulfúrico 0,1M se necesita para neutralizar una solución obtenida al mezclar 20,0 cm^3 de una solución 0,01 M de NaOH con 10,0 cm^3 de agua?

   R: 1 ml

CAPÍTULO 13

CINETICA QUIMICA

13.1 *Introducción*

Durante el estudio que hemos hecho hasta aquí sobre las reacciones químicas, hemos analizado su estequiometría y las variaciones de energía que las acompañan. En el presente capítulo investigaremos otro punto importante, que es la velocidad con que transcurren dichas reacciones.

Algunas reacciones químicas son tan rápidas que parecen ser instantáneas, como por ejemplo

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

pues si mezclamos ambos reactivos en solución acuosa aparece de inmediato un precipitado blanco de AgCl.

En cambio, si mezclamos en solución acuosa los reactivos ácido etanoico y etanol

$$HCH_3COO + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

aparece el compuesto etanoato de etilo en forma paulatina.

La escala de tiempo en que ocurren las reacciones químicas es muy amplia, ya que éstas se pueden verificar en fracciones de segundo, (10^{-8} s) o en años, pasando por todas las posibilidades intermedias.

La disciplina que estudia las velocidades de las reacciones químicas y los factores que afectan dichas velocidades se llama *Cinética Química*.

¿Qué finalidades perseguimos al hacer este estudio? Por un lado existe una finalidad eminentemente práctica, que es conocer las condiciones bajo las cuales una dada reacción química es más rápida. Obviamente este conocimiento es importante tanto para reacciones realizadas en pequeña escala en un laboratorio, como en escala industrial. Hasta aquí sería una aplicación empírica, no por eso despreciable, ya que nos permite obtener los productos de reacción deseados en el menor tiempo posible al costo mí-

nimo. La segunda finalidad es que, basándonos en el estudio experimental de la velocidad de un número reducido de reacciones, sea posible elaborar una teoría general, que pueda aplicarse luego al estudio de otras reacciones más complejas, sin que sea necesario en cada caso hacer una investigación experimental detallada. Por supuesto que este segundo punto es tan importante como el primero, ya que permite reducir el número de experimentos necesarios para determinar las condiciones óptimas para realizar y estudiar diferentes reacciones químicas.

Podemos clasificar las reacciones químicas de varias formas. Algunas de estas posibles clasificaciones son:

a) Reacciones que ocurren en fase gaseosa, líquida o sólida. Si ocurren en una sola fase se dice que son homogéneas y si ocurren en más de una fase se dice que son heterogéneas.
b) Reacciones que transcurren en un sistema abierto o cerrado.
c) Reacciones que ocurren a temperatura constante o no: reacciones isotérmicas o no isotérmicas.

Las reacciones más sencillas y que son más fáciles de estudiar desde el punto de vista cinético son las que ocurren en fase homogénea, en sistemas cerrados y bajo condiciones isotérmicas, y son ellas las que analizaremos en este capítulo.

13.2 *Concepto de velocidad de reacción*

Para una dada reacción química

$$\underset{\text{Reactivos}}{R} \longrightarrow \underset{\text{Productos}}{P}$$

que sucede a presión, temperatura y volumen constantes sabemos que, a medida que transcurre el tiempo, disminuye la concentración de reactivos [R], y aumenta la concentración de productos [P].

Supongamos realizar un experimento en el que a tiempo cero (instante inicial t_0), determinamos la concentración (inicial) de reactivo (R_0) y que luego de transcurrido un tiempo t_1 determinamos nuevamente la concentración de reactivo, a la que llamaremos R_1, y así sucesivamente. A distintos tiempos obtenemos los siguientes datos experimentales:

Tabla 13.1

Tiempo (minutos)	[R] (mol dm^{-3})	[P] (mol dm^{-3})
t_0	R_0	P_0
t_1	R_1	P_1
t_2	R_2	P_2
t_3	R_3	P_3
t_4	R_4	P_4
t_5	R_5	P_5

(P_0, P_1, etc., son las concentraciones de producto a tiempo t_0, t_1, etc.). En esta tabla los valores de t, R y P cumplen las siguientes condiciones:

$$t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1 > t_0$$
$$R_5 < \ldots\ldots\ldots\ldots R_1 < R_0$$
$$P_5 > \ldots\ldots\ldots\ldots P_1 > P_0$$

Definimos la velocidad media de la reacción en el intervalo de tiempo considerado como:

$$\text{Velocidad media de reacción} = -\text{Cambio en [R]/tiempo transcurrido} = = \text{Cambio en [P]/tiempo transcurrido}$$

Por ejemplo, para el intervalo de tiempo que va de t_1 a t_2, la velocidad media de reacción $= -(R_2 - R_1)/(t_2 - t_1) = (P_2 - P_1)/(t_2 - t_1)$, y se simboliza con $-\Delta R/\Delta t = \Delta P/\Delta t$.

NOTA: Cuando calculamos la velocidad de reacción con los datos experimentales correspondientes a los reactivos, dado que la concentración de éstos disminuye a medida que el valor del tiempo aumenta, colocamos un signo negativo, pues no tiene sentido físico un valor negativo de velocidad.

La igualdad $-\Delta R/\Delta t = \Delta P/\Delta t$ vale exclusivamente para el caso simple $R \longrightarrow P$, en el cual los coeficientes estequiométricos son iguales. Cuando esto no se cumple, la igualdad deberá ser modificada convenientemente. Un ejemplo aclarará esta idea: para la reacción $2R \longrightarrow P$, la velocidad de aparición de productos es la mitad de la correspondiente a la desaparición de reactivos, porque por cada dos moles de R que reaccionan, se forma uno solo de P. Es decir $\Delta P/\Delta t = -\Delta R/(\Delta t.2)$.

En este punto nos podemos plantear las siguientes preguntas: la velocidad media de reacción, ¿será constante a medida que se van consumiendo los reactivos o varía a medida que transcurre el tiempo? Si varía, ¿aumentará o disminuirá? Para poder contestar estas preguntas, analicemos un experimento en el que se estudió la velocidad de descomposición del N_2O_5, disuelto en CCl_4 (temperatura: 45°C).

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2$$

Los datos obtenidos experimentalmente son:

Tabla 13.II

t (min)	Δt (min)	$[N_2O_5]$ (mol dm^{-3})	$-\Delta[N_2O_5]$ (mol dm^{-3})	$v = -\Delta[N_2O_5]/\Delta t$ (mol dm^{-3} min^{-1}
0	184	2,33	0,25	$1,36.10^{-3}$
184	135	2,08	0,17	$1,26.10^{-3}$
319	207	1,91	0,24	$1,16.10^{-3}$
526	341	1,67	0,32	$0,94.10^{-3}$
867		1,35		
•		•		
•		•		
•		•		
1877		0,72		

Si representamos los datos de $[N_2O_5]$ en función del tiempo (t) obtenemos el siguiente gráfico:

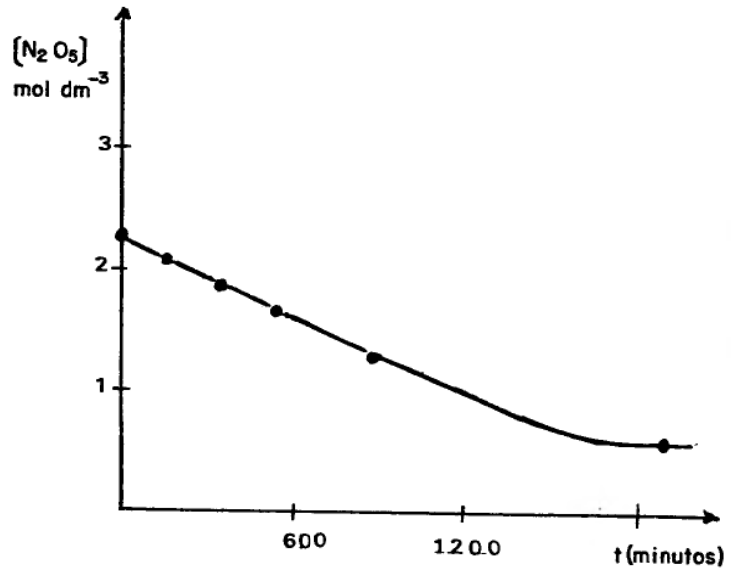
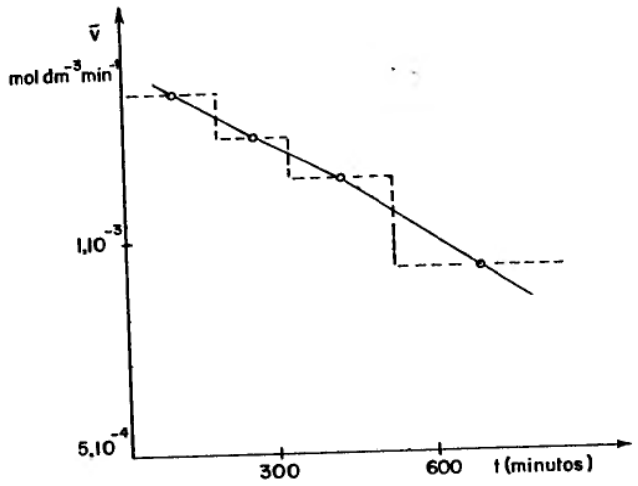


Figura 13.1

En él observamos que la concentración de N_2O_5 disminuye en función del tiempo. Si ahora representamos la velocidad media de reacción en función del tiempo, obtenemos el siguiente gráfico:



v̄= Velocidad media de reacción

Figura 13.2

Vemos que también la velocidad media de reacción disminuye en función del tiempo.

NOTA: En realidad no obtenemos una curva continua con los datos presentados, ya que no conocemos la velocidad en cada instante. Lo que conocemos es la velocidad media en el intervalo de tiempo considerado, por lo tanto obtendremos una curva escalonada. Reduciendo convenientemente los intervalos de tiempo se podría llegar a obtener una curva prácticamente continua, similar a la presentada en la figura 13.2, en la cual se hizo pasar la curva continua por los puntos medios de los intervalos de tiempo considerados. Con estas consideraciones en mente, y para simplificar el texto, usaremos de aquí en adelante el concepto de velocidad de reacción como sinónimo de velocidad media de reacción en el intervalo de tiempo considerado.

El análisis riguroso de la variación de la velocidad de reacción en función del tiempo está fuera del alcance de este texto, ya que habría que definir *velocidad instantánea de reacción*, que es un concepto que se estudia aplicando elementos de cálculo diferencial.

De cualquier manera, la forma aproximada de estudio que estamos presentando aquí no invalida las conclusiones obtenidas.

Analicemos un ejemplo de aplicación del concepto de velocidad de reacción.

Ejemplo 1:

El estudio de la descomposición de un producto farmacéutico (PF), efectuado a 90°C, dio los siguientes resultados:

t (min)	[PF] (mol dm^{-3})
0	1,00
10	0,70
20	0,49
30	0,34
40	0,24

Calcular la velocidad media de descomposición de la sustancia a dicha temperatura, para los intervalos de tiempo a) 0 a 10 min; b) 10 a 20 min ; c) 20 a 30 min y d) 0 a 40 min.

a) En este caso $\Delta t = 10\ min - 0\ min = 10\ min$

$$\Delta[PF] = (0,70\ mol\ dm^{-3} - 1,00\ mol\ dm^{-3}) = -0,30\ mol\ dm^{-3}$$

Luego, la velocidad media de reacción v es:

$$v = -\Delta[PF]/\Delta t = -(-0,30\ mol\ dm^{-3})/10\ min = 0,030\ mol\ dm^{-3}\ min^{-1}$$

b) Análogamente

$$v = -(0,49 - 0,70)mol\ dm^{-3}/(20 - 10)min = 0,021\ mol\ dm^{-3}\ min^{-1}$$

c) $v = -(0,34 - 0,49)mol\ dm^{-3}/(30 - 20)min = 0,015\ mol\ dm^{-3}\ min^{-1}$

d) $v = -(0,24 - 1,00)mol\ dm^{-3}/(40 - 0)min = 0,019\ mol\ dm^{-3}\ min^{-1}$

Este ejemplo ilustra dos puntos importantes de la cinética química. El primero, ya ejemplificado anteriormente, es que la velocidad de una reacción disminuye con el tiempo. Ello es así, pues depende de las concentraciones de uno o más reaccionantes, que van disminuyendo paulatinamente. El otro aspecto es que, como consecuencia del primero, la velocidad media depende del intervalo de tiempo considerado. ¿Cómo se podría explicar la diferencia entre c) y d)?

Ya hemos definido velocidad de reacción. Evidentemente, es necesario conocer no sólo la velocidad de una reacción, sino los factores que pueden afectarla; así, tendremos la posibilidad de variar la velocidad de una reacción, de acuerdo a nuestro interés para cada situación particular.

Analizaremos a continuación distintos factores que pueden afectar la velocidad de una reacción, y presentaremos además las ideas básicas de las teorías que se han elaborado para explicar los hechos experimentales observados en los estudios cinéticos. Por supuesto, el primer factor a tener en cuenta es la naturaleza de los reactivos: basta comentar que por ejemplo el cambio de un reactivo por otro en una dada reacción química no sólo puede hacer variar sustancialmente su velocidad, sino que incluso puede ocasionar que la reacción no ocurra en la forma prevista o que directamente no se produzca.

13.3 *Influencia de la concentración sobre la velocidad de reacción. Ley de velocidad de reacción. Constante de velocidad específica. Orden de reacción*

Como ya fue esbozado, existe una relación cualitativa entre el valor numérico de la velocidad de reacción y la concentración del o de los reactivos. Trataremos de encontrar en esta sección cuál es la expresión cuantitativa de esa relación.

La medición de velocidades iniciales de reacción, ([P] = 0), es una herramienta muy efectiva para deducir la dependencia de la velocidad de reacción respecto de las concentraciones de los reactivos. Eligiendo un intervalo de tiempo suficientemente corto, pero experimentalmente accesible, se puede considerar que la velocidad inicial media y la velocidad inicial instantánea son numéricamente iguales.

Un ejemplo instructivo es la reacción en fase gaseosa entre hidrógeno y óxido de nitrógeno(II).

$$2\ H_2\ (g) + 2\ NO\ (g) \longrightarrow 2\ H_2O\ (g) + N_2\ (g) \qquad 13.1$$

La velocidad de esta reacción se puede seguir experimentalmente midiendo la disminución de presión a medida que avanza la reacción, ya que cuatro moles de reactivos conducen a tres moles de productos. En la siguiente tabla se dan valores de velocidades iniciales de reacción para diferentes concentraciones iniciales de reactivos:

Tabla 13.III

Experimento	Concentración inicial (mol dm^{-3})		Velocidad inicial de producción de N_2 (T:800°C) (mol $dm^{-3}\ s^{-1}$)
	$[NO]_0$	$[H_2]_0$	
1	$6,00.10^{-3}$	$1,00.10^{-3}$	$3,19.10^{-3}$
2	$6,00.10^{-3}$	$2,00.10^{-3}$	$6,36.10^{-3}$
3	$6,00.10^{-3}$	$3,00.10^{-3}$	$9,56.10^{-3}$
4	$1,00.10^{-3}$	$6,00.10^{-3}$	$0,48.10^{-3}$
5	$2,00.10^{-3}$	$6,00.10^{-3}$	$1,92.10^{-3}$
6	$3,00.10^{-3}$	$6,00.10^{-3}$	$4,30.10^{-3}$

Los experimentos 1, 2 y 3 nos muestran como varía la velocidad de la reacción al cambiar la concentración de hidrógeno, manteniendo constante la concentración de NO. Si duplicamos $[H_2]$, la velocidad se duplica y si triplicamos $[H_2]$, la velocidad aumenta tres veces. Estos resultados sugieren que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de H_2, hecho que simbolizamos así:

$$\text{Velocidad} \propto [H_2]$$

Los experimentos 4, 5 y 6 nos muestran como varía la velocidad de reacción al variar [NO], manteniendo constante $[H_2]$. Cuando duplicamos [NO], la velocidad aumenta cuatro veces. Este resultado sugiere que en este caso la velocidad de reacción es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de NO:

$$\text{Velocidad} \propto [NO]^2$$

Combinando ambas conclusiones, podemos afirmar que

$$\text{Velocidad global} \propto [H_2].[NO]^2$$
$$\text{Velocidad} = k\,[H_2].[NO]^2$$

donde k es una constante para la temperatura a la cual se han realizado los experimentos, llamada *constante de velocidad específica*. La última expresión es llamada *Ley de la Velocidad de Reacción* o *Ley Cinética*, correspondiente a la reacción particular que se está estudiando. Ella describe la dependencia funcional de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos que intervienen en la reacción.

Es importante destacar que la expresión de la velocidad de reacción para una dada reacción solamente puede ser encontrada experimentalmente y que no puede ser deducida a partir de la ecuación estequiométrica. Si nos guiáramos por los coeficientes estequiométricos, la reacción estudiada tendría la siguiente ley cinética

$$\text{Velocidad} = k\,[H_2]^2\,.\,[NO]^2$$

que obviamente difiere de la encontrada experimentalmente.

Con los datos de la tabla 13.III podemos calcular el valor de k, ya que disponemos para cada experiencia de los valores de velocidad de reacción y de concentración de ambos reactivos. Por ejemplo, para el experimento 1,

$$k = \frac{3{,}19.10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{1{,}00.10^{-3}\ \text{mol dm}^{-3}.\ (6{,}00.10^{-3}\text{mol dm}^{-3})^2} = 8{,}9.10^4\ \text{mol}^{-2}\ \text{dm}^6\ \text{s}^{-1}$$

Tabla 13.IV

Experimento	k = velocidad / ([NO]²[H₂]) (mol⁻² dm⁶ s⁻¹)
1	$8{,}9.10^4$
2	$8{,}8.10^4$
3	$8{,}9.10^4$
4	$8{,}0.10^4$
5	$8{,}0.10^4$
6	$8{,}0.10^4$

El valor promedio que se obtiene para k es $8{,}4.10^4\ \text{mol}^{-2}\ \text{dm}^6\ \text{s}^{-1}$.

La constante de velocidad específica k tiene un valor constante para cada reacción química y es independiente de las concentraciones de los reactivos. Como veremos más adelante, su valor dependerá de la temperatura.

Por lo tanto, podemos resumir la expresión de la velocidad inicial de la reacción correspondiente a la ecuación 13.1 a 800 °C como:

$$\text{Velocidad} = 8{,}4.10^4\,[H_2][NO]^2 \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Esta expresión permite describir la velocidad de esta reacción para cualquier valor de las concentraciones de los reactivos.

Estudios similares se han realizado sobre numerosas otras reacciones homogéneas y se pueden hacer las siguientes generalizaciones:

a) La ley de velocidad de reacción que expresa la cinética de una determinada reacción es una expresión algebraica que involucra una constante de velocidad específica (constante a una temperatura dada) y las concentraciones de los reactivos, éstas elevadas a ciertos exponentes. Estos exponentes pueden ser 0, 1, 2, 1/2 ó cualquier otro número entero o fraccionario.
b) La ley de velocidad de reacción puede ser obtenida solamente a partir de medidas experimentales de velocidades de reacción.
c) Los exponentes de la ley de velocidad de reacción no son necesariamente iguales a los coeficientes estequiométricos. Veamos algunos ejemplos adicionales para enfatizar esta generalización.

La ley de velocidad de la reacción de descomposición del N_2O_5, reacción ya citada anteriormente en este capítulo, es:

$$\text{Velocidad} = k\,[N_2O_5]$$

mientras que la ecuación estequiométrica es:

$$2\ N_2O_5\ (g) \longrightarrow 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$$

A veces existe una relación entre la ecuación estequiométrica y la ley cinética. Por ejemplo, para la reacción

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \longrightarrow 2\,HI\,(g)$$

$$\text{Velocidad} = k'\,[H_2][I_2]$$

Por otro lado, la velocidad de reacción de la combinación análoga entre hidrógeno y bromo

$$H_2\,(g) + Br_2\,(g) \longrightarrow 2\,HBr\,(g)$$

está descripta por la ley

$$\text{Velocidad} \quad k''\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}$$

ecuación que obviamente no se podría haber deducido a partir de los coeficientes estequiométricos.

Se define como *orden de reacción* respecto a un reactivo al exponente al que debe elevarse la concentración del reactivo para que se cumpla la ley de velocidad.

Se define como *orden global de una reacción* a la suma de los exponentes a los que hay que elevar la concentración de los reactivos para que se cumpla la ley de velocidad.

Supongamos estudiar la reacción:

$$Q + 2R + Z \longrightarrow 3M$$

para la cual, a temperatura constante, se cumple la siguiente ley de velocidad:

$$\text{Velocidad} = k\,[Q]^2\,[R]^0\,[Z]^{1/2} = k\,[Q]^2\,[Z]^{1/2}$$

Decimos que la reacción es:

- de 2° orden respecto a Q
- de orden cero respecto a R
- de orden 1/2 respecto a Z
- de orden global 2,5

Ejemplo 2:

Analicemos la reacción

$$14\,H_3O^+ + 2\,HCrO_4^- + 6\,I^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 22\,H_2O$$

para la cual, a 25°C, se cumple la siguiente ley de velocidad:

$$v = k\,[HCrO_4^-]\,.\,[I^-]^2\,.\,[H_3O^+]^2$$

En este caso decimos que la reacción es:

- de 1° orden respecto a $HCrO_4^-$
- de 2° orden respecto a I^- y H_3O^+
- de orden global 5

Procedamos ahora a analizar ejemplos de reacciones de órdenes 0 y 1.

a) Reacción de orden cero

Para la reacción R ⟶ P se ha estudiado la variación de la concentración de R en función del tiempo, obteniéndose los resultados representados en la figura 13.3.

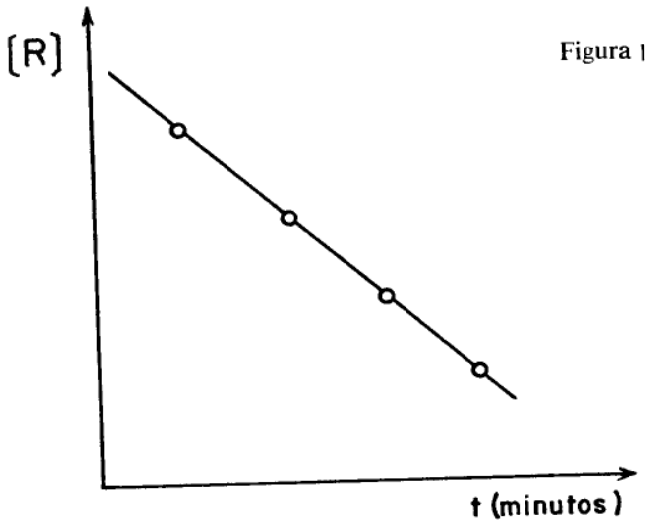


Figura 13.3

Los datos experimentales caen sobre una línea recta.

La velocidad de la reacción, que es numéricamente igual a la pendiente de la recta, es constante, es decir que no varía en el tiempo. Esto significa que si graficamos velocidad de reacción en función de la concentración de R obtenemos

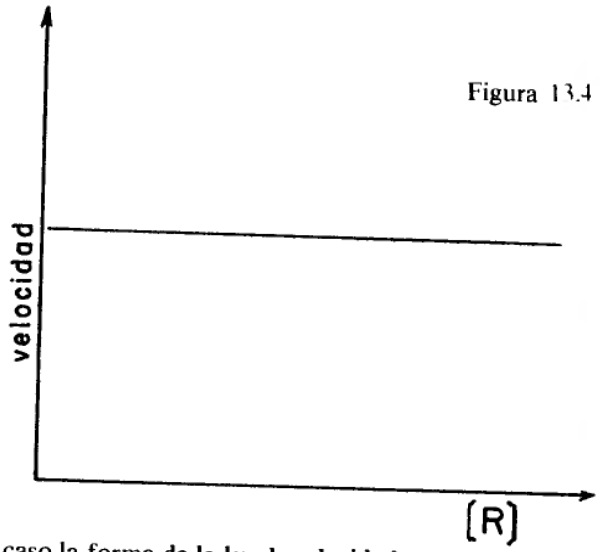


Figura 13.4

En este caso la forma de la ley de velocidad es:

$$\text{Velocidad} = k\,[R]^0 = k$$

o sea que es una reacción de orden cero. La siguiente reacción ilustra lo dicho:

Si en un recipiente cerrado colocamos amoníaco gaseoso y agregamos una pequeña cantidad de los metales oro y molibdeno (éstos actúan como catalizadores de la reacción, concepto que será analizado más adelante en este capítulo), la molécula de NH_3 se descompone según

$$2\,NH_3\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g)$$

Cuando la concentración de amoníaco es elevada y toda la superficie de los metales está en contacto con moléculas de amoníaco, la reacción se produce con una velocidad determinada. Si se aumenta la concentración de amoníaco en el recipiente, la superficie de los metales está igualmente saturada y la velocidad de la reacción no varía. Este es un ejemplo de una reacción de orden cero, para la cual:

$$\text{Velocidad} = k\,[NH_3]^0$$

Obsérvese que el orden de la reacción es cero, mientras que el coeficiente estequiométrico del NH_3 es 2.

b) Reacción de primer orden

Analizaremos nuevamente los datos de la reacción de descomposición del N_2O_5. Reordenando parte de los datos de la tabla 13.5 y correlacionando además cada dato de velocidad media de reacción con el correspondiente valor medio de concentración, $[N_2O_5]_{media}$, tenemos:

Tabla 13.V

$[N_2O_5]$ (mol dm^{-3})	$[N_2O_5]_{media}$ (mol dm^{-3})	Velocidad media $-\Delta[N_2O_5]/\Delta t$ (mol dm^{-3} min^{-1})
2,33	2,20	$1,36.10^{-3}$
2,08	1,99	$1,26.10^{-3}$
1,91	1,79	$1,16.10^{-3}$
1,67		

Si representamos gráficamente los datos de la segunda y tercera columna de la tabla 13.V obtenemos:

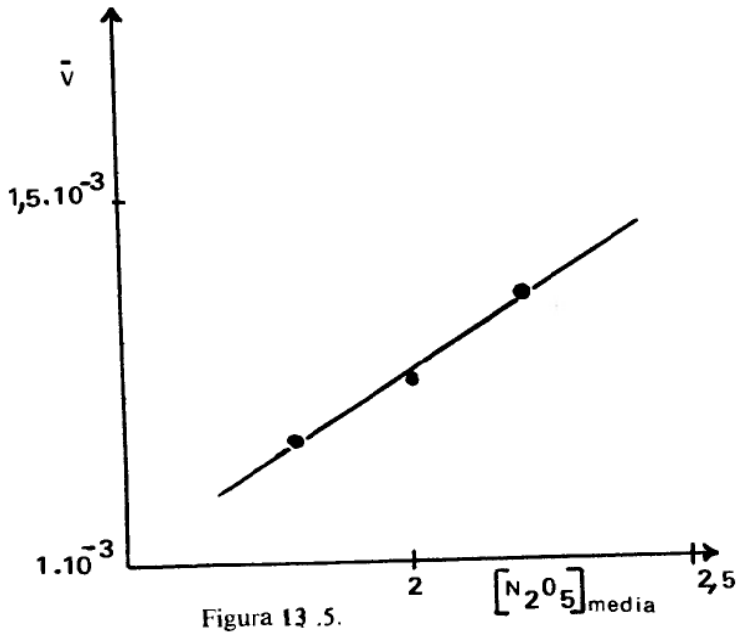


Figura 13.5.

En la figura 13.5 observamos que la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la concentración del reactivo y que la representación de los datos conduce a una línea aproximadamente recta. Las desviaciones de la linealidad se deben a que el procedimiento utilizado no es totalmente correcto, ya que hemos usado datos de velocidad media en lugar de velocidad instantánea. De cualquier forma, este resultado nos permite concluir que la ley de velocidad para esta reacción queda expresada por:

$$\text{Velocidad} = k\,[N_2O_5]$$

A continuación mostraremos la forma más correcta de procesar los datos cinéticos experimentales.

Determinación experimental de k para una reacción de primer orden
Tiempo de vida media de una reacción

Uno de los objetivos principales de todo estudio cinético es encontrar la constante de velocidad específica k. En principio, y para el caso de una reacción de primer orden, podría utilizarse la expresión general

$$\text{Velocidad} = k[R]$$

pero nos encontramos con el problema de que los datos experimentales que se obtienen son siempre concentraciones en función del tiempo. Ya se mencionó que, dado que la velocidad de reacción varía instante a instante, excepto para las reacciones de orden global cero, a medida que varía la [R] será necesario obtener valores de velocidad instantánea para usarlos en la expresión general. Es decir que deberíamos tener valores de $\Delta[R]/\Delta t$ para intervalos muy pequeños de tiempo, lo cual es experimentalmente muy difícil en general. Hemos visto que en algunos casos, y como método aproximado, se puede usar la velocidad inicial de reacción. Cuando esto no es posible, o cuando queremos obtener valores de k más exactos, utilizamos el método más general, que consiste en transformar la expresión original que vincula velocidad con [R] en una expresión que vincula los datos experimentales, [R] y tiempo, y que además contenga k. Esto se logra utilizando elementos de cálculo integral, pero no haremos aquí la deducción, ya que están fuera el alcance de este texto. Para una *reacción de primer orden* se llega a la siguiente ecuación:

$$\ln (R_t/R_0) = -kt \qquad 13.2$$

equivalente a:

$$\ln R_t = \ln R_0 - kt$$

donde:

ln es el logaritmo en base e (logaritmo natural)
R_t la concentración de reactivo a tiempo t
R_0 la concentración de reactivo a tiempo 0
k la constante de velocidad específica

Si se representan los datos de $\ln R_t$ en función de t y se obtiene una linea recta, se puede afirmar que la reacción estudiada es de primer orden. La pendiente de dicha recta dará el valor de $-k$.

Ejemplo 3:

Usando la ecuación 13.2, confirmar que la reacción $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ es de primer orden en $[N_2O_5]$.
Calcular la constante de velocidad específica.

Calculamos los valores de $\ln[N_2O_5]$, utilizando los datos de la tabla 13.11

tiempo (min)	0	184	319	526	867
$[N_2O_5]$ (mol dm^{-3})	2,33	2,08	1,91	1,67	1,35
$\ln[N_2O_5]$	0,846	0,732	0,647	0,513	0,300

La ecuación 13.2, $\ln R_t = \ln R_0 - kt$, es la ecuación de una recta, donde $\ln R_t$ corresponde a y(ordenadas), t corresponde a x(abscisas), $-k$ es la pendiente y $\ln R_0$ es el valor de la ordenada cuando x(t en este caso) es igual a cero.

Representamos entonces los valores de $\ln[N_2O_5]$ (ordenada) en función del tiempo (abscisa) y obtenemos una línea recta de pendiente negativa (verifíquelo el lector). El hecho de que los datos caen sobre una línea recta nos confirma que la reacción es de primer orden.

La pendiente de la recta, que es igual a $-k$, puede ser obtenida gráficamente o en forma analítica aproximada con dos puntos cualesquiera de la recta, por ejemplo los extremos.

$$-k \cong \frac{(\ln [N_2O_5]_5 - \ln [N_2O_5]_1)}{t_5 - t_1} = \frac{(0{,}300 - 0{,}846)}{867 - 0} \quad \text{min}^{-1}$$

$$k \cong 6{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

Otra forma de obtener k es a través del concepto de tiempo de vida media. Se llama *tiempo de vida media* de una reacción de cualquier orden al tiempo que debe transcurrir para que la concentración inicial de los reactivos llegue a la mitad. Es decir, cuando $R_t = R_0/2$, el tiempo transcurrido se llama tiempo de vida media y se simboliza con la letra griega τ (tau).

Para el caso de una reacción de primer orden se obtiene una relación muy sencilla entre τ y k. Reemplazando en la forma integrada de la ecuación de velocidad, ecuación 13.2, R_t por $R_0/2$, se obtiene:

$$\ln R_t/R_0 = \ln (R_0/2)/R_0 = \ln 1/2 = -k\tau$$

Por lo tanto, $\ln 2 = k\tau$
En consecuencia, $k = 0{,}693/\tau$ ó $\tau = 0{,}693/k$ 13.3

Esta última ecuación nos indica que para una reacción de primer orden, el tiempo de vida media es independiente de la concentración inicial del reactivo. También podemos observar que su uso nos permite una fácil y rápida determinación experimental del valor de la constante de velocidad

específica k. Para ilustrarlo, retomemos nuevamente el ejemplo de la descomposición del N_2O_5, que es una reacción de primer orden.

Ejemplo 4:

Utilizando el concepto de vida media, calcular la constante de velocidad específica de la reacción $2N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$.

En la tabla 13.II se observa que el valor inicial de la concentración de N_2O_5 es 2,33 mol dm^{-3}. Usando el gráfico de la figura 13.1 se obtiene el dato del tiempo que debe transcurrir para que dicha concentración se reduzca a la mitad. Ese valor es aproximadamente 1100 minutos, por lo tanto

$$k = 0{,}693/(1100\ \text{min}) = 6{,}2.10^{-4}\ \text{min}^{-1}$$

valor que coincide bastante bien con el obtenido por el otro método. Para lograr un valor más exacto de τ deberíamos disponer de más datos de $[N_2O_5]$ en función del tiempo, especialmente alrededor de 1,16 mol dm^{-3}.

Todos los fenómenos de desintegración radiactiva presentan cinética de primer orden. En radioquímica se suele llamar período de semidesintegración al tiempo necesario para que la mitad de los átomos presentes en una muestra se desintegren (es equivalente al concepto de τ, definido anteriormente). La tabla 13.VI muestra datos de períodos de semidesintegración de algunos isótopos radiactivos.

Tabla 13.VI

Isótopo	Período de semidesintegración
$^{40}_{K}$	$1{,}28.10^9$ años
$^{14}_{C}$	$5{,}73.10^3$ años
$^{3}_{H}$ (Tritio)	12,323 años
$^{32}_{P}$	14,3 días
$^{24}_{Na}$	14,96 horas
$^{38}_{Cl}$	37,18 minutos

Esta característica de la desintegración radiactiva de presentar cinética de primer orden es utilizada para determinar la antigüedad de restos arqueológicos. Analicemos el siguiente ejemplo: Se hallaron restos fósiles entre cenizas volcánicas que contenían minerales potásicos. El ^{40}K es un isótopo radiactivo natural del potasio, que decae a ^{40}Ar emitiendo una radiación β, con un período de semidesintegración de $1{,}28.10^9$ años (Tabla 13.VI). Entre la lava de las cenizas volcánicas quedó atrapado el ^{40}Ar y se determinó que su porcentaje actual es 0,03%. Este dato se utilizó como base para conocer la edad de los fósiles.

Si el período de semidesintegración del ^{40}K es $1{,}28.10^9$ años, la constante de velocidad específica de la reacción de desintegración es (ecuación 13.3.

$$k = 0{,}693\ /\ (1{,}28.10^9\ \text{años}) = 5{,}41.10^{-10}\ \text{año}^{-1}$$

Se considera que a tiempo cero, o sea en el momento en que se inició la desintegración, había 100% de ^{40}K (esto no significa que a tiempo cero sólo había ^{40}K, sino que se tiene en cuenta solamente este isótopo, ya que el otro, ^{39}K, no decae). Cuando ha transcurrido un cierto tiempo t (que es la incógnita), el porcentaje encontrado de ^{40}Ar es igual al porcentaje de ^{40}K desintegrado. La siguiente tabla ayudará a comprender mejor la situación.

tiempo	^{40}Ar (%)	^{40}K (%)
0	0	100
t	0,03	99,97

Reemplazando estos valores en la ecuación 13.2 obtenemos:

$$\ln (99{,}97/100) = -5{,}41.10^{-10}\ \text{año}^{-1}\ t$$

Despejando el valor de t de la expresión anterior se llega a que la antigüedad de los restos fósiles es de $5{,}5.10^5$ años.

Para reacciones más complejas, como por ejemplo las de orden dos, también se pueden obtener expresiones que vinculan la concentración de los reactivos con el tiempo. Dado que en estos casos el tratamiento es más complicado, no lo veremos en este texto.

13.4 *Teoría de las colisiones. Teoría del estado de transición*

Hasta ahora hemos estudiado la influencia de la concentración de los reactivos sobre la velocidad de la reacción desde un punto de vista empírico. Ahora analizaremos las ideas básicas de dos teorías que intentan explicar las relaciones encontradas experimentalmente desde el punto de vista de lo que ocurre a nivel molecular.

Una de ellas, llamada *teoría de las colisiones*, postula:

i): la velocidad de una reacción química es proporcional al número de choques que ocurren entre las especies químicas (moléculas, átomos, iones) en la unidad de tiempo.

$$\text{Velocidad} \propto \text{Número de choques} / \text{tiempo}$$

Es fácil ver que el número de choques depende de la cantidad de especies químicas y también del volumen en el que se encuentran. En otras pa-

labras, dependerá de la concentración de las especies. Por lo tanto podremos escribir:

$$\text{Velocidad} \propto [\text{Reactivos}] / \text{tiempo}$$

ii): No todos los choques entre las especies químicas son efectivos. De todos los choques que ocurren, solamente algunos son eficaces, es decir que producen la reacción química. La teoría de las colisiones describe a un choque como eficaz cuando:

a) las especies reaccionantes tienen un cierto valor mínimo de energía cinética necesario para romper las uniones existentes, reubicar los electrones y formar los nuevos enlaces (ver capítulo 10).
b) en el momento del choque, las especies químicas están convenientemente orientadas. Por ejemplo, para que se produzca la reacción $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ la figura 13.6 muestra que

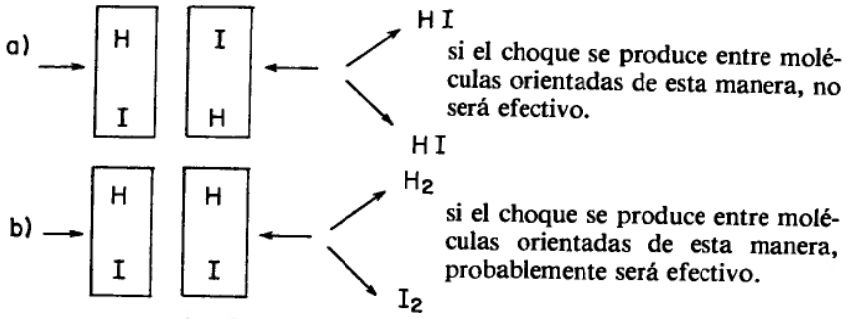


Figura 13.6

Con todas estas consideraciones se puede calcular la constante de velocidad específica para determinadas reacciones sencillas (entre reactivos gaseosos por ejemplo), pero en general el valor obtenido difiere considerablemente del experimental. Esto indica claramente que esta teoría es insuficiente para explicar lo que ocurre durante una reacción química. Hay un punto en particular que esta teoría no tiene en cuenta y es que no describe lo que ocurre durante el choque.

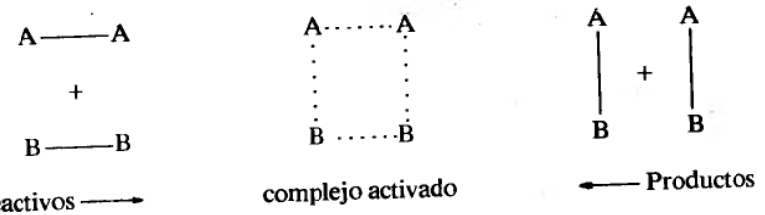
Una teoría mucho más compleja y avanzada tiene en cuenta ese punto. Es la *teoría del estado de transición*.

Cuando las moléculas que chocan tienen un valor de energía cinética suficientemente alto, esta energía es utilizada para romper las uniones, reubicar los electrones y formar nuevos enlaces. La energía cinética puede ser total o parcialmente transformada en energía potencial química (ver capítulo 10). En general, cuando la reacción se produjo, el valor de energía potencial química de los productos es distinto al valor de energía potencial química de los reactivos.

NOTA: En adelante llamaremos a la energía potencial química simplemente energía potencial, teniendo en cuenta que no nos estamos refiriendo a la energía potencial del sistema debida a la posición de éste en un campo de fuerzas externo.

La teoría del estado de transición postula que los reactivos pasan por un estado de transición intermedio, llamado "complejo activado", cuyo valor de energía potencial es alto. Por esa razón, el complejo activado es muy inestable y tiende a descomponerse, volviendo hacia atrás a los reactivos o evolucionando hacia los productos.

Para la reacción $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$ se puede esquematizar lo expresado en el párrafo anterior de la siguiente forma:



Los reactivos A_2 y B_2 tienen un determinado valor de energía potencial y un determinado valor de energía cinética. Al chocar, si el choque es efectivo, utilizan la energía cinética para pasar a un estado de transición cuyo valor de energía potencial es más alto. La fracción de energía cinética que es transformada en energía potencial en esta etapa se denomina *energía de activación*.

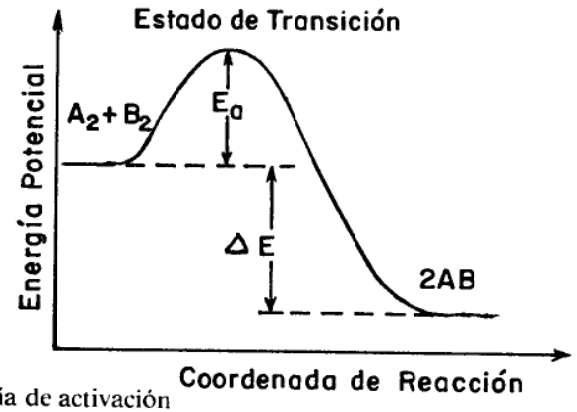
Si comparamos la energía potencial de los productos con la de los reactivos, son posibles los dos casos siguientes:

a) $\text{Energía potencial}_{\text{productos}} < \text{Energía potencial}_{\text{reactivos}}$

b) $\text{Energía potencial}_{\text{productos}} > \text{Energía potencial}_{\text{reactivos}}$

Las figuras que se dan a continuación muestran en forma gráfica la variación de la energía potencial del sistema durante una reacción química en función del valor de una propiedad que varía a medida que la reacción transcurre. Esa propiedad es llamada coordenada de reacción, y está relacionada con la distancia entre moléculas. En la parte previa al choque, es función de la distancia entre los centros de las moléculas de A_2 y B_2, sin que varíen las distancias A-A y B-B. Después del choque es función de la distancia entre los centros de las moléculas AB, siendo la distancia A-B invariable, mientras que durante el choque va pasando de una distancia a la otra. Durante ese evento, o sea cuando los cuatro átomos están cercanos unos a otros, simultáneamente aumentan las distancias A-A y B-B y va disminuyendo la distancia A-B.

Caso a)

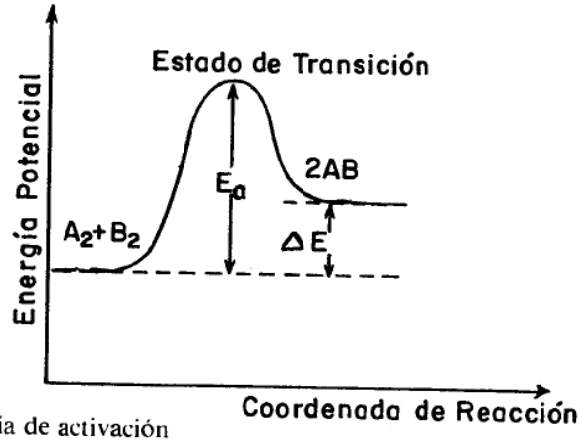


E_a: energía de activación
ΔE: energía neta liberada

Figura 13.7

En este caso se observa que la energía potencial de los reactivos A_2 y B_2 va aumentando a medida que transcurre la reacción y se forma el complejo activado. Cuando la reacción se ha producido, la energía potencial del sistema final es menor que la inicial.

Caso b)



E_a: energía de activación
ΔE: energía neta absorbida.

Figura 13.8

En este caso también observamos que la energía potencial del estado de transición es mayor que la de los reactivos, pero a diferencia del anterior, cuando aparecen los productos, la energía potencial del sistema es mayor que la inicial.

13.5 *Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción*

Sobre la base de una enorme cantidad de experiencias se sabe que, por lo general, cuando se aumenta la temperatura de un sistema en el que se está produciendo una reacción química, la velocidad de dicha reacción aumenta en un factor que puede variar entre 1,5 y 5 para un incremento de 10°C.

A principios de este siglo, Svante Arrhenius estudió este fenómeno y encontró empíricamente que existe una relación entre la constante de velocidad específica y la temperatura, y que dicha relación puede ser descripta por una expresión del tipo

$$k = A.e^{-(E_a/RT)} \qquad 13.4$$

En esta expresión
k es la constante de velocidad específica
A es una constante cuyo valor es independiente de la temperatura y cuyo significado veremos más adelante
E_a es la energía de activación
R es la constante de los gases
T es la temperatura absoluta
e = 2,718...

Si aplicamos logaritmos naturales a ambos lados de la ecuación 13.4 obtendremos:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT = -E_a/RT + \text{constante}$$

Si se representan los valores experimentales de k para una reacción $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$, obtenidos a diferentes temperaturas, se obtiene el gráfico de la figura 13.9.

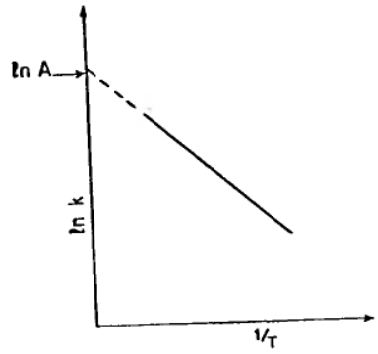


Figura 13.9

Este gráfico muestra una evidente relación lineal entre ln k y 1/T. De él pueden obtenerse los siguientes datos:

i) el valor de E_a para la reacción estudiada, pues la pendiente de la recta es igual a $-E_a/R$.
ii) el valor de A, dado que la ordenada en el origen ($1/T = 0$) es el valor de ln A.

Con el propósito de dar un significado físico a cada uno de los términos de la ecuación de Arrhenius, es necesario desarrollar algunos conceptos concernientes a la teoría cinético-molecular de los gases.

Imaginemos un recipiente lleno de un gas a una presión y una temperatura dadas. Dentro del recipiente, las moléculas se mueven continuamente, pero no todas con la misma velocidad, ya que no todas tienen la misma energía cinética. Hay muy pocas moléculas que poseen valores muy altos o muy bajos de energía, y la mayoría de ellas tienen valores intermedios.

En la figura 13.10 se muestra en forma gráfica esta distribución de energías.

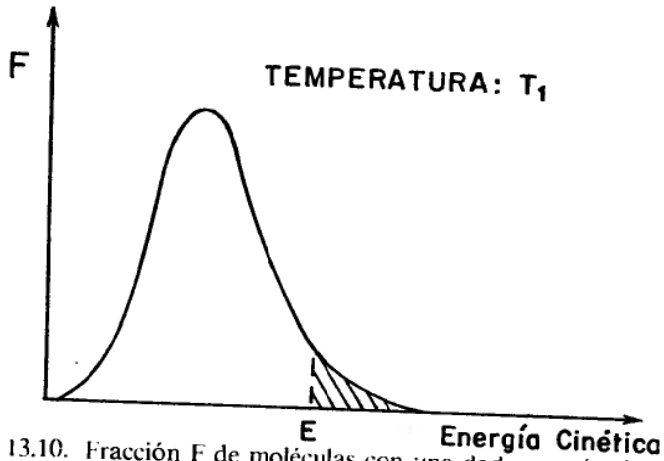


Figura 13.10. Fracción F de moléculas con una dada energía cinética en función de la energía cinética.

La curva de este gráfico es conocida como Ley de Distribución de Energías de Maxwell-Boltzmann, y responde a una expresión matemática del tipo

$$n_E/n = e^{-(E/RT)}$$

donde
n_E es el número de moléculas que tienen valores de energía cinética igual o mayor a E.
n es el número total de moléculas del sistema
E es un valor determinado de la energía
R y T tienen los significados habituales

El término $e^{-(E/RT)}$ es numéricamente igual a la fracción de moléculas que poseen valores de energía igual o mayor al valor E. Esta fracción está representada por el área sombreada del gráfico.

Cuando se aumenta ligeramente la temperatura del sistema, todas las moléculas adquieren mayor energía y la nueva curva de distribución de energías está representada en la figura 13.11 con T_2. Para poder comparar ambas distribuciones de energías, se representa también en esta figura la curva correspondiente a T_1 ($T_2 > T_1$).

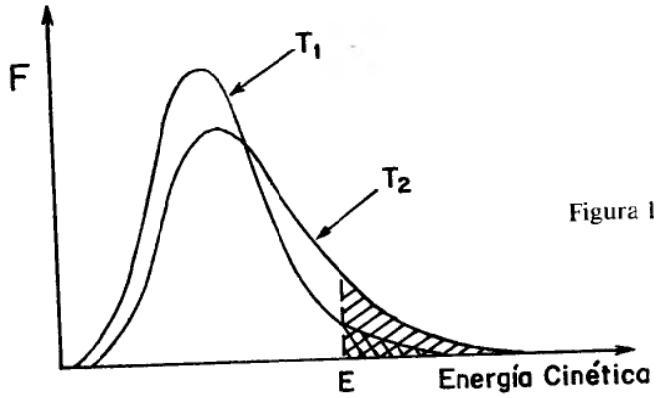


Figura 13.11

Se observa que al aumentar la temperatura, aumenta considerablemente el número de moléculas que tienen valores de energía igual o mayor que E, ya que el área rayada correspondiente a la temperatura T_2 es apreciablemente mayor que el área rayada correspondiente a T_1.

Bajo determinadas condiciones, cuyo análisis excede el nivel de este libro, se puede relacionar el factor $e^{-E/RT}$ de la ecuación de Maxwell-Boltzmann con el factor $e^{-Ea/RT}$ de la ecuación de Arrhenius. Este último, que hasta este momento era puramente empírico, ya que surgía exclusivamente de relacionar datos experimentales (k en función de temperatura), adquiere ahora el significado de representar la fracción de moléculas que tienen una energía cinética igual o mayor que cierto valor, llamado energía de activación E_a. Este valor de energía cinética es el mínimo necesario que debe poseer una molécula para poder participar en la reacción.

Veamos un ejemplo ilustrativo: La reacción $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ tiene una energía de activación $E_a = 162{,}8$ kJ mol^{-1}. Con este dato podemos calcular y tabular el valor del término exponencial a diferentes temperaturas.

Tabla 13.VII

Temperatura (°C)	$e^{-E_a/RT}$
300	$6{,}99.10^{-29}$
400	$7{,}63.10^{-22}$
410	$2{,}49.10^{-21}$
500	$1{,}28.10^{-17}$

Esta tabla nos indica que un aumento en la temperatura de 100°C ha incrementado el factor exponencial en 1.10^7 veces si la temperatura inicial es de 300°C. El significado físico del gran incremento en este factor al aumentar la temperatura es que aumenta la fracción de moléculas que poseen un valor de energía igual o mayor que la energía de activación, 162,8 kJ. Obsérvese que cuando la temperatura aumenta de 400 a 410°C, el factor exponencial aumenta 3,3 veces, valor que está de acuerdo con la regla general enunciada al comienzo de esta sección.

Hasta ahora nos hemos ocupado del factor exponencial ($e^{-Ea/RT}$) de la ecuación de Arrhenius. El segundo factor de esta ecuación, A, es llamado *factor de frecuencia*, ya que está relacionado con la frecuencia con que se producen los choques. A no es directamente igual al número de choques, ya que contiene también los requerimientos que éstos tienen que cumplir para ser eficaces, a excepción del de la energía mínima que deben poseer las moléculas, el cual obviamente está contenido en el término exponencial. Como vimos anteriormente, uno de estos requerimientos más importantes es que la orientación relativa de las moléculas reaccionantes sea favorable. A este efecto se lo suele llamar *efecto estérico*.

La influencia de la temperatura sobre el factor de frecuencia A es mínima, por lo tanto los cambios en la velocidad de una reacción, o sea los cambios en k, causados por variaciones de la temperatura, se deben casi exclusivamente a modificaciones en el término exponencial $e^{-Ea/RT}$.

Veamos ahora un ejemplo de aplicación de la ecuación de Arrhenius.

Ejemplo 5:

Para una dada reacción química, $A + B \longrightarrow C + D$, la constante de velocidad específica tiene los valores $k_1 = 4{,}00.10^{-2}\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$ a 27°C y $k_2 = 7{,}00\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$ a 77°C.

a) Calcular la energía de activación de la reacción.
b) Calcular la constante de velocidad a 50°C.

a) De acuerdo con la forma logarítmica de la ecuación 13.4:

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$$

y

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

Restando miembro a miembro y operando matemáticamente obtenemos:

$$\ln (k_2/k_1) = -E_a\,(1/T_2 - 1/T_1)/R$$

$$\text{Luego} \quad E_a = \frac{R \,.\, T_1 \,.\, T_2 \,.\, \ln(k_2/k_1)}{(T_2 - T_1)}$$

Dado que $T_1 = 300$ K, $T_2 = 350$ K y $R = 8{,}36\ J\ K^{-1} mol^{-1}$, resulta

$$E_a = 8{,}36\ J\,\cancel{K^{-1}}\ mol^{-1} \,.\, \cancel{300\ K} \,.\, \cancel{350\ K} \,.\, \ln(7{,}00/4{,}00.10^{-2}) \,.\, (1/\cancel{50\ K})$$

$$E_a = 90{,}7\ kJ\ mol^{-1}$$

(Recordar que $\ln A = 2{,}3 \log A$)

b) Aplicamos nuevamente la forma logarítmica de la ecuación 13.4

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2 \quad \text{y} \quad \ln k_x = \ln A - E_a/RT_x$$

Restando miembro a miembro obtenemos

$$\ln k_2 - \ln k_x = -E_a(1/T_2 - 1/T_x)/R$$

$$\ln k_x = \ln k_2 + E_a(T_x - T_2) / (R \,.\, T_x \,.\, T_2)$$

Reemplazando por los valores conocidos y sabiendo que $T_x = 50$°C, obtenemos:

$$\ln k_x = \ln 7{,}00 - 90700\ J\ mol^{-1} \,.\, 27\ K\ / (8{,}36\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}\ 323\ K.\ 350\ K)$$

De aquí resulta que $\ln k_x = -0{,}64$

Por lo tanto $k_x = 0{,}52\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$

Resumiendo lo que vimos hasta ahora, podemos decir que conociendo k, el orden en cada reactivo y la energía de activación para una dada reacción, sabemos prácticamente todo lo necesario sobre ella desde el punto de vista cinético.

Efectivamente, con el valor de k y el orden en cada reactivo, podemos calcular la velocidad para cualquier concentración de reactivos (a la temperatura a la que está dada k); si además conocemos el valor de la energía de activación, podemos calcular la velocidad a otra temperatura.

Podemos concluir entonces que para tener un conocimiento casi completo sobre la velocidad de una cierta reacción, basta tabular los valores de k, orden en cada reactivo y E_a.

Los catalizadores son sustancias que actúan sobre las reacciones químicas, variando su velocidad, sin modificar los productos de reacción, ni en su calidad ni en su cantidad.

Dadas dos sustancias A y B es factible que tengan tendencia a reaccionar espontáneamente, pero que la velocidad con que lo hacen sea tan baja que transcurra mucho tiempo sin que se detecte la formación del producto AB.

Aprovechando la tendencia de A y B a reaccionar entre sí, es posible encontrar un catalizador, en presencia del cual la reacción se produce rápidamente para dar AB.

La reacción $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$ nos sirve de ejemplo. Mezclando ambos gases a presión y temperatura ambiente, es imposible detectar la presencia de agua, aun cuando haya transcurrido un lapso muy prolongado. En cambio, si se mezclan los gases en presencia de una pequeña cantidad de paladio (Pd) sólido pulverizado, la reacción se produce rápidamente, liberando energía. En determinadas condiciones, esta liberación de energía puede producirse en forma explosiva.

Debemos destacar que, si una reacción llega a completarse en presencia de un catalizador, también lo haría en ausencia del mismo, con la diferencia de que el tiempo que tardaría en hacerlo será mayor.

Si la reacción es incompleta, es decir que se establece una situación de equilibrio, por ejemplo $A + B \rightleftharpoons C + D$, se llega exactamente a la misma situación en presencia o ausencia de catalizador. En otras palabras, el catalizador afectará la velocidad con que se llega al equilibrio, pero no a la constante de equilibrio.

Por ejemplo, la reacción

$$CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} HCH_3COO + C_2H_5OH$$

de etanoato de etilo con agua es una reacción relativamente lenta. La presencia de H_3O^+ en la solución sólo la acelera, pero las concentraciones de etanoato de etilo, agua, ácido etanoico y etanol en el equilibrio son las mismas, independientemente de la presencia del catalizador. Esto significa que el catalizador actúa tanto sobre la reacción directa como la inversa.

Se postula que un catalizador actúa disminuyendo la energía de activación necesaria para formar el complejo activado.

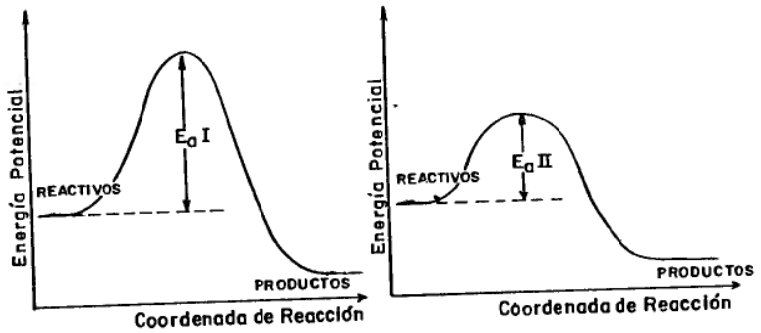


Figura 13.12. E_aI: energía de activación en ausencia de catalizadores. E_aII: energía de activación en presencia de catalizadores.

Esto significa que aumenta considerablemente la fracción de moléculas que poseen la energía mínima para poder reaccionar (ver figura 13.10), lo cual trae como consecuencia un aumento de la velocidad de reacción.

Si el catalizador actúa en la misma fase que el sistema reaccionante, se trata de una catálisis homogénea. El ejemplo de la hidrólisis del etanoato de etilo corresponde a ese caso. Otro ejemplo de catálisis ácido-base, importante en el control de muchos procesos fisiológicos, es la catálisis enzimática. Las enzimas son catalizadores que actúan según el pH del medio. Por ejemplo, la enzima pepsina actúa en el medio ácido del estómago, degradando proteínas. La enzima tripsina es uno de los constituyentes de la secreción del páncreas, y actúa en medio alcalino, degradando también proteínas.

Si el catalizador está en una fase que no es la misma que la de los reactivos, por ejemplo el Pd en la formación del agua, se dice que la catálisis es heterogénea. Muchas de las reacciones catalíticas utilizadas en la industria petroquímica son de este tipo.

Por último, antes de tratar los mecanismos para una reacción, podemos mencionar dos factores que son importantes en el caso de reacciones que transcurren en dos fases (cinética heterogénea). Ellos son:

a) el área disponible, o sea el grado de subdivisión de uno de los reactivos. Pensemos en el ataque de una solución de un ácido sobre un metal. Si el metal está subdividido, por ejemplo en forma de virutas, la reacción será mucho más rápida que si se encuentra en forma de bloque macizo, ya que la superficie expuesta al ataque será mucho mayor.

b) la agitación. En el mismo ejemplo anterior, es fácil ver que es posible acelerar la reacción de disolución del metal si constantemente se remueve el líquido en contacto con él, para así reemplazar el ácido gastado durante la reacción. Esto se logra agitando convenientemente la solución.

13.7 *Mecanismos de reacción*

En la sección 13.3 hemos visto que los exponentes a los cuales se deben elevar las concentraciones de los reactivos en la expresión de la ley de velocidad, no necesariamente coinciden con los coeficientes estequiométricos de la ecuación que simboliza la reacción química. Podríamos preguntarnos el porqué de este hecho experimental, ya que intuitivamente se podría pensar que en una reacción que transcurre según un único proceso (tal como aparece escrita en una ecuación estequiométrica), el orden en cada reactivo debería ser igual a su coeficiente estequiométrico. La explicación está dada por el hecho de que aunque algunas reacciones ocurren en una sola etapa, para la gran mayoría de ellas la conversión de reactivos a productos se produce en varios pasos sucesivos. Cada uno de los pasos en que ocurre la reacción se denomina *proceso elemental*. Al conjunto de procesos elementales para una dada reacción se lo llama *mecanismo de reacción*. Un mecanismo de reacción es en esencia una teoría elaborada por investigadores, respecto de cómo ocurre la reacción, que debe ser corroborada con la experiencia. El número de moléculas que intervienen en un proceso elemental es llamado *molecularidad*.

Básicamente pueden considerarse dos tipos de procesos elementales:

a) los unimoleculares, en los cuales una molécula adquiere suficiente energía para descomponerse en productos. Ejemplo: $O_3^* \longrightarrow O_2 + O$ (O_3^* simboliza una molécula de ozono que ha adquirido energía suficiente para descomponerse en una molécula de oxígeno y un átomo de oxígeno).

b) los bimoleculares, producidos por el choque de dos moléculas. Ejemplo:

$$A + O_3 \longrightarrow A + O_3^*$$

En este choque bimolecular, la molécula de ozono adquiere energía suficiente como para después disociarse a través de un proceso unimolecular. (A representa cualquier molécula que se encuentra en el sistema, y cuya función es entregarle energía a la de ozono, sin participar directamente en la reacción. O_3^* después reacciona, como ya vimos, de acuerdo a un mecanismo unimolecular.)

Otro ejemplo de procesos bimoleculares lo constituye la reacción $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$, en la cual es necesario el choque de dos moléculas, una de H_2 y otra de I_2, para que se produzca HI.

c) Existen también los procesos termoleculares, en los cuales tres partículas chocan al mismo tiempo. Estos ocurren sólo ocasionalmente, ya que la probabilidad de que se produzca el encuentro de tres partículas al mismo tiempo es muy baja.

A pesar de que no es posible pronosticar el orden de una reacción sobre la base de su estequiometría, es posible predecir el orden de un proceso elemental, ya que en este caso coincide con la estequiometría. Esto es fácil de entender, ya que para el caso de un proceso unimolecular, el número de partículas que pueden adquirir energía suficiente como para reaccionar será proporcional a la concentración total de partículas presentes. En procesos bimoleculares, el número de choques será proporcional a la concentración de ambos reactivos. O sea que para un proceso unimolecular, velocidad = k[A], y para un proceso bimolecular, velocidad = k[A][B]. En otras palabras, para procesos elementales, el orden es igual a la molecularidad.

Habiendo encontrado experimentalmente k y la ley cinética de una reacción dada, el objetivo siguiente es tratar de postular un mecanismo de reacción, es decir una secuencia de procesos elementales que sea compatible con los hechos experimentales.

Daremos aquí un ejemplo sencillo que aclarará los conceptos expuestos.

La reacción $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr\ (g)$ tiene la siguiente ley de velocidad:

$$\text{Velocidad de formación de HBr} = k_{experim.}\,[H_2].[Br_2]^{1/2}$$

Actualmente se acepta que el mecanismo de esta reacción es el siguiente:

$$\left.\begin{array}{l} Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br \\ 2\,Br \xrightarrow{k_{-1}} Br_2 \end{array}\right\} \text{ Equilibrio rápido}$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \quad \text{Reacción lenta}$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \quad \text{Reacción rápida}$$

La descomposición del Br_2 en átomos es rápida y se establece el equilibrio $Br_2 \rightleftharpoons 2Br$

$$K_{eq} = [Br]^2 / [Br_2]$$

En las siguientes etapas ocurre la formación de HBr, sin consumo neto de átomos de bromo, ya que en la primera reacción se consume un átomo de Br, pero en la segunda reacción se produce otro átomo de Br.

Cuando un proceso ocurre en varias etapas, de las cuales todas son rápidas salvo una, la velocidad del proceso global está determinada por la velocidad de la etapa más lenta.

La reacción lenta de este mecanismo es, por lo tanto, la que nos permitirá expresar la velocidad de reacción como:

$$\text{(Velocidad de formación de HBr)} / 2 = k_2\,[Br].[H_2]$$

El factor 1/2 aparece porque por cada HBr e H que se forman en la etapa determinante de la velocidad, aparece otra molécula de HBr a través de la reacción rápida. Además debemos tener en cuenta que "velocidad de formación de HBr" es la velocidad determinada experimentalmente. La

dependencia de la velocidad de reacción con $[H_2]$ y [Br] es la que se escribió porque se trata de un proceso elemental, en el cual orden es igual a molecularidad.

Dado que queremos obtener una expresión de la ley de velocidad en función de $[Br_2]$ para poder compararla con la ley determinada experimentalmente, sustituimos [Br] por $[Br_2]$, utilizando la constante de equilibrio.

$$[Br] = (K_{eq}.[Br_2])^{1/2}$$

Por lo tanto

$$\text{(Velocidad de formación de HBr)} / 2 = k_2.K_{eq}^{1/2}.[H_2].[Br_2]^{1/2}$$

ecuación que tiene la misma forma que la determinada experimentalmente. Observemos además que $k_{experim.} = k_2.K_{eq}^{1/2}$, o sea que está dada en función de la constante de velocidad específica de un proceso elemental y de la constante de equilibrio de la reacción inicial.

Debemos aclarar que muchas veces no es posible encontrar un mecanismo de reacción único que responda a la ley experimental, sino que puede haber dos o más mecanismos distintos que llevan a la misma ley cinética.

13.8 *Expresiones cinéticas y constante de equilibrio*

Veamos ahora qué sucede en el estado de equilibrio de una reacción reversible, tal como la siguiente:

$$a\,A + b\,B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D$$

Por lo discutido en el capítulo 11, sabemos que en el estado de equilibrio, las velocidades de las reacciones directa e inversa deben ser iguales, ya que no hay producción neta de ningún reactivo o producto. De acuerdo a lo visto en la sección 13.3, la velocidad de la reacción directa es

$$\text{Velocidad}_{RD} = k_1\,[A]^m.[B]^n$$

y la de la reacción inversa

$$\text{Velocidad}_{RI} = k_2\,[C]^p.[D]^q$$

donde los exponentes m, n, p y q deben ser determinados experimentalmente. En el equilibrio

$$\text{Velocidad}_{RD} = \text{Velocidad}_{RI}$$

$$k_1.[A]^m.[B]^n = k_2.[C]^p.[D]^q$$

De esta ecuación obtenemos

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p.[D]^q}{[A]^m.[B]^n}$$

k_1 y k_2 tienen valores característicos a una determinada temperatura, por lo tanto su cociente también será una constante. Si fuéramos apresurados y poco cuidadosos, diríamos que esa constante es la constante de equilibrio de la reacción, pero si observamos atentamente, vemos que los exponentes p, q, m y n corresponden a los órdenes de las ecuaciones cinéticas directa e inversa, mientras que los exponentes que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio son los coeficientes estequiométricos de la reacción. ¿Qué conclusiones cinéticas podemos sacar de esta observación?

De inmediato vemos que si las reacciones cinéticas correspondieran a procesos elementales, $k_1/k_2 = K$ sería idéntica a la constante de equilibrio. De hecho, la deducción original para obtener la expresión de la constante de equilibrio se basaba en la llamada "Ley de acción de masas", debida a Guldberg y Waage, la cual expresaba que la velocidad de una reacción dada, $aA + bB \rightarrow$ Productos, se podía escribir como

$$\text{Velocidad} = k\,[A]^a.\,[B]^b$$

Utilizando esta ecuación para la velocidad de reacción, correcta solamente para el caso de procesos elementales, se obtiene la expresión correcta para la constante de equilibrio. ¿Cómo podemos explicar estos hechos? En la época de Guldberg y Waage (1863) se conocía poco acerca de la cinética de las reacciones químicas, y probablemente las pocas reacciones estudiadas hasta ese momento eran efectivamente procesos elementales, y, por esa razón, una suposición en general incorrecta (la ley de acción de masas) pudo llevar a un resultado correcto (expresión de la constante de equilibrio).

¿Qué sucede entonces en la generalidad delas reacciones químicas, cuando la reacción global no corresponde a un proceso elemental, sino a una sucesión de pasos elementales? Para entenderlo, analicemos el siguiente ejemplo:

$$N_2O_5 \rightleftharpoons 2\,NO_2 + 1/2\,O_2 \qquad \text{Reacción global}$$

El mecanismo propuesto para esta reacción es:

$$N_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3 \text{ (a)}$$

$$NO_2 + NO_3 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} NO_2 + O_2 + NO \text{ (b)}$$

$$NO + N_2O_5 \xrightarrow[k_{-3}]{k_3} 3\,NO_2 \text{ (c)}$$

La idea clave es que para cada proceso elemental, las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales.

$k_1 . [N_2O_5] = k_{-1} . [NO_2] . [NO_3]$
$k_2 . [NO_2] . [NO_3] = k_{-2} . [NO_2] . [O_2] . [NO]$
$k_3 . [NO] . [N_2O_5] = k_{-3} . [NO_2]^3$

Debemos combinar estas ecuaciones, de forma de eliminar las especies intermediarias NO_3 y NO, que no aparecen en la reacción global. Multiplicando miembro a miembro las tres ecuaciones, obtenemos:

$k_1 . k_2 . k_3 . [N_2O_5]^2 = k_{-1} . k_{-2} . k_{-3} . [NO_2]^4 . [O_2]$. De aquí resulta

$$\left(\frac{k_1 . k_2 . k_3}{k_{-1} . k_{-2} . k_{-3}} \right)^{1/2} = K = [NO_2]^2 . [O_2]^{1/2} / [N_2O_5]$$

donde K corresponde a la expresión correcta de la constante de equilibrio. O sea que también para procesos químicos complejos, es decir aquellos caracterizados por una sucesión de pasos elementales, se obtiene la expresión de la constante de equilibrio, aplicando la ley de acción de masas a cada paso, y no al proceso global.

Para finalizar esta sección, vale la pena aclarar que existe otra forma, más rigurosa, para deducir la expresión de la constante de equilibrio de una dada reacción química, que es a partir de la función termodinámica energía libre (ver capítulo 10).

Guía de estudio

1. Defina velocidad de reacción. Indique unidades.
2. ¿Cuáles son los factores más importantes que influyen sobre la velocidad de las reacciones químicas?
3. Defina constante de velocidad específica.
4. Defina orden de reacción y molecularidad.
5. ¿Qué características debe tener un choque entre moléculas para ser eficaz, o sea que conduzca a productos?
6. ¿Qué postula la teoría del estado de transición?
7. ¿Qué entiende por energía de activación?
8. ¿Qué efecto tiene un catalizador sobre:
   i) la energía potencial de los productos?
   ii) el estado de transición?
9. Cuando una reacción se produce en dos etapas, una lenta y la otra rápida, ¿la velocidad de la reacción total es igual a la velocidad de la primera reacción o a la velocidad de la segunda reacción?
10. ¿Es posible deducir la expresión de la constante de equilibrio de una reacción química a partir de las expresiones de velocidad de reacción directa e inversa?

Ejercitación

1. Dada la reacción en fase gaseosa

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

escribir las relaciones entre la velocidad de desaparición de NO, la velocidad de desaparición de O_2 y la velocidad de producción de NO_2.

2. La reacción de combustión del metano es la siguiente:

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Si la velocidad de esta reacción es 0,16 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$ ¿cuál es la velocidad de formación del CO_2 y la velocidad de formación de agua?

R.: Velocidad formación CO_2 = 0,16 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$
Velocidad formación H_2O = 0,32 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$

3. Para la reacción

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

se encontró que, en un momento determinado, la velocidad de formación del N_2 era 0,68 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$.

a) ¿Cuál es la velocidad de formación del agua?
b) ¿Cuál es la velocidad de reacción del amoníaco?
c) ¿A qué velocidad se consume el oxígeno?

R.: a) 2,04 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$
b) 1,36 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$
c) 1,02 mol $dm^{-3}\ s^{-1}$

4. a) Indicar orden de reacción para cada reactivo y el orden global de reacción para los casos:
i) velocidad = k [A]
ii) velocidad = k [A].[B]
iii) velocidad = k.$[A]^2$. [B]

b) Indicar las unidades de la constante de velocidad para los casos i, ii e iii.

5. La reacción entre NO_2^- e I^- en solución ácida se puede representar por la ecuación

$$2\ NO_2^- + 4\ H^+ + 2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$$

La ley cinética obtenida experimentalmente para esta reacción es:

$$\text{Velocidad} = k.[NO_2^-].[I^-].[H^+]^2$$

a) ¿Cómo cambiaría la velocidad de la reacción si:
i) $[H^+]$ e $[I^-]$ se mantienen constantes y se duplica $[NO_2^-]$?
ii) $[I^-]$ y $[NO_2^-]$ se mantienen constantes y $[H^+]$ se duplica?
iii) $[I^-]$ y $[NO_2^-]$ se mantienen constantes y $[H^+]$ se reduce a la mitad?
iv) todas las concentraciones se duplican?
b) ¿Cómo cambiaría la constante de velocidad específica de esta reacción si se duplicaran las concentraciones de NO_2^- y I^- y se redujera a un tercio la $[H^+]$?

6. La velocidad inicial de la reacción

$$H_2O_2 + 2\ I^- + 2\ H^+ \longrightarrow I_2 + 2\ H_2O$$

puede ser calculada midiendo el tiempo que tarda en aparecer I_2 en la solución (se observa un cambio de color). La concentración de I_2 en la solución en ese instante es 10^{-5} mol dm^{-3}.

a) Cuando $[H_2O_2]$ = 0,010 M, $[I^-]$ = 0,010 M y $[H^+]$ = 0,10 M, el I_2 aparece luego de 5,7 segundos. Calcular la velocidad inicial de la reacción.
b) En otro experimento, en el cual $[H_2O_2]$ = 0,005 M, $[I^-]$ = 0,010 M y $[H^+]$ = 0,10 M, el I_2 aparece luego de 11,5 segundos. Calcular la velocidad inicial de la reacción en esas condiciones.
c) A partir de esos cálculos, mostrar que la velocidad inicial de la reacción depende de la $[H_2O_2]$ elevada a la primera potencia, es decir que

$$\text{Velocidad} \propto [H_2O_2].$$

d) Sabiendo que la expresión completa de la velocidad de reacción es

$$\text{Velocidad} = k.[H_2O_2].[H^+].[I^-]$$

calcular la constante de velocidad específica k.
e) Verificar que las unidades de k son mol^{-2} $dm^6\ s^{-1}$.
f) Calcular la velocidad de reacción para las siguientes condiciones: $[H_2O_2]$ = 0,05 M; $[H^+]$ = 0,10 M; $[I^-]$ = 0,02 M.

R.: a) $1{,}75.10^{-6}$ mol dm^{-3} s^{-1}
b) $8{,}7.10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1}
d) 0,175 mol^{-2} dm^{6} s^{-1}
f) $1.75.10^{-5}$ mol dm^{-3} s^{-1}

7. Para la reacción $2H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$, calcular la velocidad a 800° C, cuando $[H_2] = 0{,}002$ mol dm^{-3} y $[NO] = 0{,}003$ mol dm^{-3}. Utilizar los datos del texto.

R.: $1{,}51{,}10^{-3}$ mol dm^{-3} s^{-1}

8. Cuando una persona respira, el oxígeno del aire atraviesa la membrana de los alvéolos pulmonares y se disuelve en la sangre, donde reacciona con una proteína llamada hemoglobina (Hb). La concentración de Hb en sangre es $8{,}0.10^{-6}$ mol dm^{-3} y la concentración de O_2 en la sangre a nivel de los alvéolos pulmonares es $1{,}6.10^{-6}$ mol dm^{-3}.

La reacción que se produce puede representarse por la ecuación $Hb + O_2 \rightarrow HbO_2$. La oxihemoglobina ($HbO_2$) transporta el oxígeno a todas las células del organismo.

La velocidad de formación de HbO_2 está descripta por la ley

$$v = k.[Hb].[O_2]$$

Sabiendo que la velocidad de consumo de O_2 (a nivel de los alvéolos) es $2{,}7.10^{-5}$ mol dm^{-3} s^{-1},

a) calcular el valor de k y expresar sus unidades.
b) calcular el número de moles de O_2 consumido por segundo y por hora en 200 cm^3 de sangre.
c) determinar por qué razón un equipo de fútbol que va a competir a La Paz, Bolivia (3.700 m de altura), debe ir 15 días antes de la fecha del partido.

R.: a) $2{,}1.10^{6}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}
b) $5{,}4.10^{-6}$ mol s^{-1}; $1{,}94.10^{-2}$ mol hora^{-1}

9. Para dos reacciones diferentes se midieron concentraciones en función del tiempo. Los resultados son los siguientes:

Reacción A

Tiempo (min)	0	3,08	5,32	8,76	14,4
Concentración (mol dm^{-3})	2,34	2,10	1,90	1,66	1,36

Reacción B

Tiempo (min)	0	5	10	20	30
Concentración (mol dm^{-3})	0,0200	0,0133	0,0100	0,0069	0,0051

Determinar cuál o cuáles de estas reacciones son de primer orden. Calcular k para aquellas que lo sean.

R.: Reacción A; 0,0377 min^{-1}

10. Una reacción de orden uno tiene un tiempo de vida media de 44 segundos. Calcular la constante de velocidad específica.

R.: $1{,}57.10^{-2}$ s^{-1}

11. ^{14}C se forma continuamente en la atmósfera por la incidencia de rayos cósmicos. Este ^{14}C se une con oxígeno para dar $^{14}CO_2$, el cual entra en un ciclo biológico (es absorbido por la plantas, éstas son consumidas por los animales y ambos son consumidos por el hombre). Como consecuencia, todo ser viviente contiene una cierta cantidad de ^{14}C. Se sabe que esa cantidad da 15,3 desintegraciones por gramo de carbono y por minuto. Cuando el sistema viviente muere, no incorpora más ^{14}C y el que ya contiene decae con un período de semidesintegración de $5{,}73.10^{3}$ años. Se determinó que restos fósiles, encontrados en el Asia Menor, tienen una radiactividad de 11,9 desintegraciones min^{-1}(g de carbono)$^{-1}$. Calcular su edad.

R.: $2{,}00.10^{3}$ años

12. Por análisis de ^{14}C de un esqueleto de un pez del Océano Pacifico, pescado en 1960, se determinó una velocidad de desintegración de 17,2 desintegraciones min^{-1} (g de carbono)$^{-1}$. ¿Cómo se puede interpretar este valor? Utilizar los datos necesarios del problema anterior.

13. Calcular la energía de activación de una reacción para la cual la velocidad se duplica cuando la temperatura aumenta en 10°C (de 30°C a 40°C).

R.: 54,9 kJ mol^{-1}

CAPÍTULO 14

ELECTROQUÍMICA

Cuando fluye corriente eléctrica a través de la materia, pueden ocurrir ciertos cambios químicos. Si dos conductores químicamente inertes (por ejemplo, platino o grafito) se sumergen en una solución de un electrolito o un compuesto iónico fundido, y se aplica un potencial eléctrico entre ellos, circulará una corriente eléctrica y en cada conductor tendrán lugar reacciones alimentadas por la presencia de partículas cargadas en la solución.

Dicho proceso se denomina electrólisis y el sistema al cual se le suministra la diferencia de potencial eléctrico se lo llama celda electrolítica. También es factible, como resultado de una reacción química espontánea, producir electricidad. En este caso al sistema lo denominaremos celda galvánica, celda voltaica o simplemente pila.

14.1 *Electrólisis*

Los primeros trabajos sobre electrólisis se deben a M. Faraday (1791-1867) y fueron efectuados en 1834.

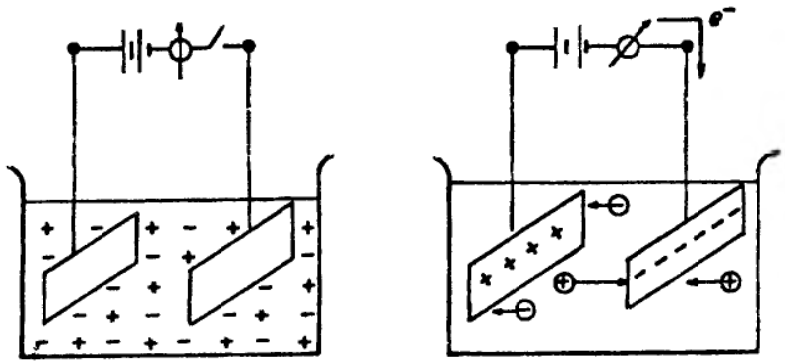


Figura 14.1 (a) y (b)

En la Figura 14.1 (a) se esquematiza una edad electrolítica. En el líquido a electrolizar hay cationes (+) y aniones (-). En él se sumergen dos conductores eléctricos (electrodos). Éstos se conectan entre sí mediante cables conductores interponiendo una batería u otra fuente de corriente juntamente con un amperímetro que permite medir la intensidad de la corriente. Al cerrar el circuito (Figura 14.1 (b)) se verifica la conducción eléctrica, ya que la aguja del amperímetro se ha movido. El electrodo del cual salen los electrones hacia el circuito externo (batería y amperímetro) se carga positivamente, mientras que el electrodo que recibe los electrones desde el circuito externo adquiere carga negativa. La flecha de la Figura 14.1 (b) indica la dirección del flujo de electrones.

El electrodo cargado negativamente atrae hacia sí los iones positivos (cationes) y puede ceder su exceso de carga negativa a alguna de las especies positivas del sistema líquido en estudio. En consecuencia, el electrodo negativo (cátodo) actúa como agente reductor. En forma inversa, el electrodo positivo atrae los iones negativos (aniones) y puede aceptar electrones de alguna de las especies negativas. Por lo tanto, el electrodo positivo (ánodo) actúa como agente oxidante.

Resumiendo, en el cátodo ocurrirá una hemirreacción de reducción, y en el ánodo una hemirreacción de oxidación. Supongamos que se electroliza una solución acuosa que contiene $CuCl_2$. Este electrolito se disocia según

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2\ Cl^-$$

Durante la electrólisis, los cationes Cu^{2+} migran hacia el cátodo donde aceptan electrones y se produce la hemirreacción de reducción

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu\ (s)$$

El cobre metálico se deposita sobre el material del cátodo.

Los aniones Cl^- se trasladan hacia el ánodo donde entregan electrones, y se produce la hemirreacción de oxidación

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2\ (g) + 2\ e^-$$

En el ánodo se observa el desprendimiento de cloro gaseoso.

Faraday observó que los metales y el hidrógeno gaseoso se producen generalmente en d cátodo, mientras que los no metales lo hacen en el ánodo.

Aunque la electrólisis es siempre el proceso inverso de una reacción redox espontánea, el resultado de una electrólisis puede no coincidir con lo esperado. En una solución acuosa hay siempre una enorme cantidad de moléculas de agua sobre los electrodos. Ellas mismas pueden donar electrones al ánodo o bien captar los del cátodo.

Un ejemplo de esta situación es la "supuesta" electrólisis del fluoruro de sodio, NaF, en solución acuosa. Sería esperable la reducción del Na^+ en el cátodo ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$) y la oxidación del F^- en el ánodo ($2\ F^- \rightarrow F_2 + 2\ e^-$). Sin embargo, el Na^+ es un aceptor débil de electrones (más débil que el agua) y el F^- es un donor pobre de electrones (más pobre que el agua). Por lo tanto, las hemirreacciones que suceden son:

$$2\ H_2O\ (1) + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2\ (g) \qquad \text{cátodo}$$
$$2\ H_2O\ (1) \rightarrow O_2\ (g) + 4\ H^+ + 4e^- \qquad \text{ánodo}$$

La reacción electrolítica total se puede obtener multiplicando la primera por 2 y luego sumando. Resulta:

$$2\ H_2O\ (1) \rightarrow 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g)$$

La técnica para obtener Na y F_2 por electrólisis es a través de la sal NaF fundida.

Leyes de Faraday

Faraday descubrió que existe una relación simple entre la cantidad de sustancia que se produce o consumo en un electrodo durante la electrólisis, y la carga eléctrica que pasa por la celda.

La hemirreacción

$$Au^+ + e^- \rightarrow Au(s)$$

expresa que para depositar un mol de oro desde un estado de oxidación +1, se debe entregar desde el cátodo un mol de electrones. Si multiplicamos la carga del electrón ($1{,}60.10^{-19}$ C), por el número de Avogadro ($N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}), obtenemos la carga q, inherente a un mol de electrones.

Esta cantidad de electricidad se denomina Constante de Faraday (F)

$$q = 1{,}60.10^{-19}\ C.\ 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1} = 96{,}5.10^3\ C\ mol^{-1}$$

Por lo tanto, para depositar en el cátodo 1 mol de átomos do Au, se deberán entregar $96{,}5.10^3$ C. El número exacto es 96487 C.

Si el estado de oxidación inicial del oro hubiera sido +3, la cantidad de carga necesaria para depositar un mol do átomos en el cátodo sería

$$q = n_e.F$$

donde n_e representa el número de moles de electrones necesarios por cada mol de átomos de oro depositado. En este último ejemplo, $n_e = 3$.

Un coulombio (C) se define como la cantidad de carga que pasa por un punto dado del circuito cuando fluye una corriente de un amperio durante un segundo. Entonces, se puede calcular la carga en coulombios multiplicando la intensidad de la corriente medida I (en amperios) por el tiempo t (en segundos) durante el cual fluye dicha corriente.

$$q = I.t$$

1 coulombio = 1 amperio x 1 segundo ó 1C = 1 As

Ahora podemos enunciar las leyes de Faraday que resumen lo que hemos explicado anteriormente.

1- Durante la electrólisis, la masa de un elemento liberada o depositada sobre un electrodo es proporcional a la cantidad de carga que pasa a través del sistema líquido (puede ser una solución).
2- Las masas de diversos elementos, liberadas o depositadas por una cantidad de carga dada, dependen de la masa atómica relativa de ese elemento y del número de electrones involucrados en el cambio del estado de oxidación.

Ejemplo 1

¿Cuál será la intensidad de la corriente que es necesario hacer pasar a través de una solución que tiene suficiente Ni^{2+} para depositar en 1,00 hora, 5.00 g de níquel?

La hemirreacción de reducción en cuestión es

$$Ni^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Ni\ (s)$$

Siendo Ar Ni = 58.7, para depositar 58,7 g de Ni necesitaremos 2 moles de electrones

1 mol de electrones ——— 1 F
2 mol de electrones ——— 2 F

58,7 g —— Son depositados por ——— 2. 96,5. 10^3 C
5,00 g ——————————— x = q = 16,4.10^3 C

Para conocer la intensidad de la corriente tenemos

$$q = I.t$$

de donde

$$I = \frac{q}{t} = \frac{16,4.10^3\ C}{1\ h\ .\ 3600\ s\ h^{-1}} = 4,57\ A$$

Ejemplo 2

Se conectan en serie dos celdas electrolíticas, de modo tal que por ambas fluye corriente de igual intensidad. En la celda A se depositan 0,25 g de Cu desde una solución de $CuSO_4$. ¿Cuántos moles de átomos de Cr se depositarán en la celda B desde una solución de $Cr(NO_3)_3$?

Sabiendo que el Ar Cu = 63,5 y que el cobre está en solución como Cu^{2+} podemos plantear

1 mol de átomos de Cu —— 2 moles de átomos de electrones —— 2 F

63,5 g Cu ——— 2 F
0,25 g Cu ——— q = 7,87.10^{-3} F

En la celda B, la reducción del Cr^{3+} involucra 3 electrones.

1 mol de átomos de Cr —— 3 moles de átomos de electrones —— 3 F

3 F ——— 1 mol de átomos de Cr
7,87.10^{-3} F ——— x = 2,62.10^{-3} moles de átomos de Cr

Ejemplo 3

¿Qué volumen de O_2 (g) en CNPT se liberará al electrolizar una solución de Na_2SO_4, cuando fluye una corriente cuya intensidad es 0,500 A durante 40 minutos?

Experimentalmente se demuestra que cuando se electroliza esta solución se desprende H_2 en el cátodo y O_2 en el ánodo. El O_2 anódico provendrá del agua según:

$$2\ H_2O\ (l) \rightarrow O_2\ (g) + 4\ H^+ + 4\ e^-$$

La ecuación nos dice que para liberar un mol de moléculas de oxígeno, necesitamos 4 moles de electrones. La carga circulante se puede calcular según:

$$q = I.\ t = 0{,}500\ A.\ 40\ min.\ 60\ s\ min^{-1} = 1200\ C$$

Entonces

$$4.\ 96{,}5\ .10^3\ C \text{ ———— } 1\ mol\ de\ O_2$$
$$1200\ C \text{ ———— } x = 0{,}0031\ moles\ de\ O_2$$

Recordando la siguiente ecuación y reemplazando:

$$V = \frac{n.R.T}{P} = \frac{0{,}0031\ mol\ .\ 0{,}082\ dm^3\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}.\ 273\ K}{1\ atm} =$$

$$= 0{,}0694\ dm^3 = 69{,}4\ cm^3$$

14.2 *Pilas*

En una celda electrolítica se efectúa un consumo de energía eléctrica, invirtiendo de ese modo una reacción redox espontánea. Una pila, por lo contrario, produce energía eléctrica como resultado de permitir evolucionar un proceso redox espontáneo. La transferencia de electrones característica ocurre entre dos hemiceldas separadas, y en cada hemicelda se produce una hemirreacción.

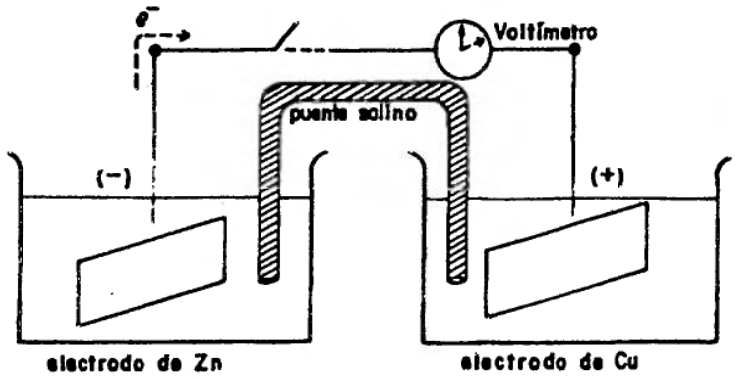


Figura 14.2

La figura 14.2 nos muestra un esquema de una pila. Está formada por las dos hemiceldas (electrodo más solución salina) y un puente salino que permite la conexión eléctrica entre las soluciones de las hemiceldas.

Existen varios tipos de electrodos, entre los que mencionaremos:
a) electrodos activos: son electrodos metálicos que se disuelven o se regeneran a medida que se produce la reacción. En la figura 14.2, la pila tiene dos electrodos activos y las hemirreacciones que se producen son:

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu\ (s)$$
$$Zn\ (s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

y la reacción espontánea total será:

$$Zn\ (s) + Cu^{2+} \rightarrow Cu\ (s) + Zn^{2+}$$

A través del circuito externo, los electrones fluyen desde el electrodo negativo (Zn) hacia el positivo (Cu).
b) electrodos inertes: son aquellos que no se modifican durante la reacción. Un ejemplo típico consiste en un alambre de platino sumergido en una solución que tenga un mismo elemento en dos estados de oxidación diferentes (Fe^{3+} / Fe^{2+}, Cu^{2+} / Cu^{+}, $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}). Si en la figura 14.2 reemplazamos el electrodo de cinc por el de platino en contacto con una solución que contiene Fe^{3+} / Fe^{2+}, las hemirreacciones que se producirán serán:

$$Cu\ (s) \rightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$
$$2Fe^{3+} + 2\ e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$$

y la reacción espontánea total será:

$$Cu\ (s) + 2\ Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2\ Fe^{2+}$$

En esta pila ¿en qué sentido fluyen los electrones?

Otro ejemplo de electrodo inerte es el electrodo de hidrógeno. Está formado por una lámina de platino recubierto de un fino polvo también de platino, que permite aumentar la superficie de contacto entre el electrodo y la solución acuosa de HCl. La figura 14.3 muestra un electrodo de hidrógeno. La lámina de platino está cubierta por una campana de vidrio a través de la cual se hace pasar hidrógeno, el que finalmente burbujea dentro de la solución.

Si en la pila de la figura 14.2 reemplazamos el electrodo de cobre por el de hidrógeno sucederán las siguientes hemirreacciones:

$$Zn\ (s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\ (g)$$

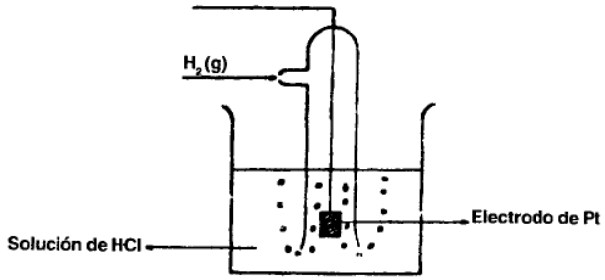


Figura 14.3

y la reacción espontánea total será

$$Zn\ (s) + 2\ H^+ \rightarrow H_2\ (g) + Zn^{2+}$$

Dada esta pila ¿en qué sentido fluyen los electrones?

La conexión entre las soluciones de las hemiceldas se logra mediante un puente salino. Consiste en un compartimiento que contiene una solución de un electrolito que permita la conducción eléctrica y que sea químicamente inerte respecto de las especies reaccionantes. Generalmente se utiliza una solución concentrada de KCI o de $NH_4\ NO_3$.

Los electrodos están unidos por un conductor metálico (circuito externo) para permitir el flujo de electrones que puede ser cuantificado mediante un instrumento de medición adecuado (amperímetro). La pila mediante la cual se ejemplificaron los electrodos activos se llama Pila de Daniel y fue utilizada hace un siglo para la telegrafía. En uno de los compartimientos se sumerge una lámina de cinc en una solución de una sal de cinc ($ZnSO_4$). En el otro, una lámina de cobre está sumergida en una solución de una sal de cobre ($CuSO_4$). Ambos compartimientos están conectados por el mencionado puente salino. Si se conectan ambos electrodos por medio de un hilo metálico (circuito externo), se puede medir, con la ayuda de un voltímetro, la diferencia de potencial eléctrico que se establece entre ambas láminas. Simultáneamente, es posible observar un depósito de cobre sobre la lámina de cobre a la vez que la lámina de cinc se consume poco a poco.

Observemos la Figura 14.2. Cuando la pila funciona, en el electrodo negativo (Zn^{2+}, Zn) se produce la oxidación, es decir que sucede la reacción

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$

El ion Zn^{2+} pasa a la solución y los electrones fluyen por el circuito externo,

desde el electrodo negativo al positivo (Cu^{2+}, Cu). Cuando llegan a este electrodo son capaces de neutralizar las cargas positivas del ion Cu^{2+} que está en solución, produciéndose la reacción de reducción

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$$

Entonces, a medida que la pila funciona, el electrodo de cinc se disuelve y el electrodo de cobre aumenta su masa. La reacción total de la pila es

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

y los electrones circulan entonces (ver dirección de flecha en Figura 14.2) desde el electrodo de cinc hacia el de cobre.

Por convención, se adopta como sentido de la corriente, el contrario al del movimiento de los electrones. La corriente circulará desde el cobre hacia el cinc. Como el electrodo de cinc envía electrones, se le asigna signo (–). El de cobre tendrá signo (+). La corriente eléctrica que proporciona la pila nace de la transferencia de electrones del cinc hacia el cobre, o sea desde el electrodo negativo al positivo a través del circuito externo.

Si se opera en condiciones estándar, es decir, al iniciar la experiencia las concentraciones de Zn^{2+} y Cu^{2+} son 1.0 $mol.dm^{-3}$ a 25° C, se observa en esta pila una diferencia de potencial de 1.11 voltios.

14.3 *Diferencia de potencial de las pilas*

Reconsideremos algunos conceptos y definiciones ya vistos en el Capítulo 10. Ellas son:

i) $\Delta U = Q - W$. En esta ecuación, W simboliza cualquier tipo de trabajo: mecánico, eléctrico, etc., si bien anteriormente sólo utilizamos la magnitud trabajo mecánico a presión constante: P. ΔV.

ii) La discusión sobre entropía fue hecha sin dar la definición de dicha función. Ahora diremos que a temperatura constante $Q_{rev} = T.\ \Delta S$.

iii) Las definiciones de G (energía libre) y H (entalpía) son

$$G = H - T.S \quad y \quad H = U + P.V$$

Reordenando estas ecuaciones podremos escribir

$$G = U + P.V - T.S$$

y en condiciones de temperatura y presión constantes será

$$\Delta G = \Delta U + P.\,\Delta V - T.\,\Delta S$$

Reemplazando $\Delta U = Q - W$, distinguiendo entre trabajo mecánico y trabajo eléctrico y utilizando la definición de variación de entropía será:

$$\Delta G = \cancel{Q_{rev}} - W_{elec} - \cancel{P\Delta V} + \cancel{P\Delta V} - \cancel{T\Delta S}$$

y resulta $\Delta G = -W_{elec}$

Vemos entonces que en condiciones de presión y temperatura constantes el trabajo que se obtiene al funcionar una pila es numéricamente igual a la variación de energía libre que aparece al producirse una reacción que efectúa trabajo eléctrico. Cuando una pila produce trabajo ($W_{elec} > 0$), la energía libre tendrá un valor negativo ($\Delta G < 0$).

La experiencia descripta anteriormente demuestra que la tendencia espontánea de los reactivos a transformarse en productos en el transcurso de una reacción de óxido-reducción puede evaluarse cuantitativamente por la diferencia de potencial medida entre los electrodos.

El trabajo eléctrico que produce una corriente eléctrica cuando fluye entre dos puntos de un circuito es igual a la carga transportada (q), multiplicada por la diferencia de potencial eléctrico ΔE entre ambos puntos.

$$W_e = +\,q.\,\Delta E$$

Para comprender mejor esta definición de trabajo eléctrico hagamos una analogía hidráulica. Sabemos que las caídas de agua son capaces de producir trabajo (ver Capítulo 10). Dicho trabajo será mayor cuanto mayor sea la altura de la caída (Δh), y será mayor cuanto mayor sea la cantidad de agua que cae (m_{H2O}). La masa de agua que cae es el símil de la cantidad de electrones que fluye (q) y la altura de la caída (Δh) es el símil de la diferencia de potencial (ΔE).

Retomando la ecuación anterior podremos escribir

$$\Delta G = -W_{elec} = -q.\,\Delta E = -n_e.\,F.\,\Delta E$$

Cuando la diferencia de potencial está expresada en voltios, el trabajo eléctrico queda expresado en Joules, ya que 1 coulombio x 1 voltio es igual a 1 Joule.

Volviendo a la reacción espontánea

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

como ΔG tiene signo (–), ΔE debe ser positivo. Luego, cuando se produce una reacción espontánea $\Delta E > 0$, donde ΔE es la diferencia entre los potenciales de cada electrodo. Hasta ahora hemos hecho referencia a valores de ΔE, pero no al valor E de cada uno de los electrodos involucrados.

Potencial de electrodo

Al conectar un voltímetro a la celda en el ejemplo ya tratado (Pila de Daniel) se dijo que el voltaje medido tenía una cierta polaridad, siendo el electrodo de cinc más negativo que el electrodo de cobre. Pero se recalcó que la medición sólo indica la diferencia entre ambos potenciales, no obteniéndose ninguna información en cuanto a los valores absolutos. Si se intenta determinar el potencial absoluto del electrodo de cinc, por ejemplo, se ve que en cuanto se conecta el voltímetro al electrodo metálico y a la solución, el terminal sumergido en la solución se convierte en el segundo electrodo, y nuevamente se estaría midiendo una diferencia de potencial.

Es razonable, sin embargo, suponer que realmente existe un potencial electrostático para cada electrodo. Su origen estaría dado por la tendencia a transferir electrones que existiría entre el electrodo metálico y el ion en la solución. En el caso de un electrodo inerte dicha tendencia existiría entre el electrodo y el par redox de la solución.

Tomando como ejemplo el electrodo de cinc en contacto con una solución de iones Zn^{2+} puede suceder:

a) que los iones, que están en movimiento, choquen contra la superficie del electrodo, existiendo la probabilidad de que por cada choque se remuevan, en el electrodo, dos electrones del "mar electrónico" característico de la unión metálica. Entonces los iones Zn^{2+} se reducen y el cinc metálico queda con un deficit electrónico. Cuando esto sucede para una cantidad grande de choques el electrodo metálico quedará con una carga positiva.
b) si en cambio, a causa de los choques entre los iones Zn^{2+} y el cinc se liberan electrones al "mar electrónico" del electrodo, son los átomos de cinc metálico los que se oxidan, y el electrodo irá acumulando un exceso de carga negativa debido a los electrones añadidos.

Estos procesos son tales que uno de ellos tiende a hacer el electrodo positivo y el otro tiende a hacerlo negativo. Como en una pila siempre hay dos electrodos, ambos compiten para realizar un mismo proceso, por ejemplo, el proceso de reducción. Pensemos que tenemos dos electrodos diferentes, X_{metal} en contacto con iones X^+ y Z_{metal} en contacto con iones Z^+. En ambos electrodos el catión tiende a reducirse, es decir que ambos tratarán de producir las reacciones

$$X^+ + 1\,e^- \rightarrow X$$
y $$Z^+ + 1\,e^- \rightarrow Z$$

En una pila, el resultado de cuál de los iones (X^+ o Z^+) se reduzca depende: *de las características intrínsecas de cada especie química y de las concentraciones de los iones* (a mayor concentración mayor número de choques).

La carga electrostática que adquiere el electrodo se conoce como "potencial de electrodo". El signo (+ o –) y la magnitud del potencial son características de cada par redox. Si la concentración de cada especie química en solución es 1 $mol.dm^{-3}$, y la presión de cada gas a 25 °C es 1 atm, se lo denomina *potencial de electrodo estándar* y el símbolo es E°.

No podemos medir su magnitud directamente, sino que debemos compararla con el potencial de otra hemicelda.

Por ello se estableció una escala relativa de potenciales de electrodo y se asignó, arbitrariamente el valor de 0,000 voltios al potencial estándar E° del electrodo ion hidrógeno/ hidrógeno gaseoso (concentración de ion hidrógeno 1,000 M y presión de gas hidrógeno de 1,00 atm).

Luego, para asignar los potenciales de electrodo estándares para otras hemirreacciones, se ha medido la magnitud del voltaje estándar que se genera cuando cada hemi-celda se combina con la hemi-celda de hidrógeno, y estos valores se han tabulado. Por ejemplo, cuando la hemi-celda de cinc-ion cinc opera con el electrodo estándar de hidrógeno, el voltaje medido es 0,76 volt y el electrodo de cinc es (–). De manera similar, se puede determinar el potencial de electrodo estándar para la hemi-celda de cobre-ion cobre (II), resultando el valor 0,34 volt, siendo el electrodo de cobre de polaridad (+).

La Tabla 14.1 muestra una lista de hemirreacciones escritas como reducciones y los valores que aparecen a la derecha son los valores de potencial de reducción a 25 °C.

NOTA: A veces se encuentra esta tabla invertida, ya que las hemirreacciones están escritas como oxidaciones, pero la tendencia mundial es la de tabular los potenciales de reducción.

Un valor positivo grande significa que el electrodo tiene una fuerte tendencia a ganar electrones ($X + 1e \rightarrow X$ o $X^+ + 1e \rightarrow X$), y cuanto más positivo sea este valor, mayor será la tendencia a actuar como agente oxidante.

Un valor negativo indica que el electrodo tiene una fuerte tendencia a ceder electrones (aún cuando las reacciones estén escritas como reducciones) y cuanto más negativo sea dicho valor, mayor será la tendencia a actuar como agente reductor.

Mediante el uso de la Tabla podemos ahora saber, cuando construimos una pila, cuál será el electrodo positivo, cuál será el negativo y cómo transcurren las hemirreacciones y la reacción total.

Tabla 14.1
Potenciales estándar de reducción a 25 °C

Hemirreacción	$E°_{red}$ *(V)*
$F_2\,(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,F^-$	+2,87
$H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$	+1,78
$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+1,49
$ClO_3^- + 6\,H^+ + 5\,e^- \rightarrow 1/2\,Cl_2 + 3\,H_2O$	+1,47
$PbO_2\,(s) + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2\,H_2O$	+1,46
$Cl_2\,(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^= + 14\,H^+ + 6\,e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$	+1,33
$Br_2\,(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Br^-$	+1,09
$2\,Hg^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,91
$Ag^+ + 1\,e^- \rightarrow Ag\,(s)$	+0,80
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg\,(l)$	+0,80
$Fe^{3+} + 1\,e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$O_2\,(g) + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O_2\,(aq)$	+0,68
$I_2\,(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,I^-$	+0,54
$Cu^+ + 1\,e^- \rightarrow Cu\,(s)$	+0,52
$O_2\,(g) + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$	+0,40
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu\,(s)$	+0,34
$Hg_2Cl_2\,(s) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg\,(l) + 2\,Cl^-$	+0,27
$AgCl\,(s) + 1\,e^- \rightarrow Ag\,(s) + Cl^-$	+0,22
$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2\,(g)$	0,00
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Pb\,(s)$	–0,13
$Sn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Sn\,(s)$	–0,16
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ni\,(s)$	–0,25
$V^{3+} + 1\,e^- \rightarrow V^{2+}$	–0,26
$PbSO_4\,(s) + 2\,e^- \rightarrow Pb\,(s) + SO_4^{2-}$	–0,35
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd\,(s)$	–0,40
$Cr^{3+} + 1\,e^- \rightarrow Cr^{2+}$	–0,41
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Fe\,(s)$	–0,44
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn\,(s)$	–0,76
$Mn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Mn\,(s)$	–1,18
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al\,(s)$	–1,66
$Na^+ + 1\,e^- \rightarrow Na\,(s)$	–2,71
$Ca^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Ca\,(s)$	–2,87
$K^+ + 1\,e^- \rightarrow K\,(s)$	–2,93

Ejemplo 4

De la Tabla obtenemos los valores de potenciales de reducción de las hemirreacciones

$Ag^+ + 1\,e^- \rightarrow Ag$ $\quad E° = 0,80$ V
$Cu^+ + 1\,e^- \rightarrow Cu$ $\quad E° = 0,52$ V

Si ambos electrodos se acoplan para construir una pila ¿en cuál de los dos se producirá la reducción? ¿Cuáles serán las hemirreacciones y la reacción espontánea de la pila? ¿Cuál será el polo positivo de la pila?

De acuerdo a lo explicado anteriormente, cuanto mayor sea el valor del potencial de reducción (0,80 > 0,52), mayor será la tendencia a producir dicho tipo de reacción, entonces el electrodo en el que ocurre la reducción es el electrodo de Ag.

Las hemirreacciones serán

$$Cu \rightarrow Cu^{+} + 1\,e^{-}$$
$$Ag^{+} + 1\,e^{-} \rightarrow Ag$$

y la reacción total

$$Ag^{+} + Cu \rightarrow Ag + Cu^{+}$$

Si el Cu es el electrodo que cede los electrones, éste será el electrodo negativo, y como el ion Ag^{+} toma los electrones (depositándose Ag), éste será el electrodo positivo.

Ejemplo 5

Dos electrodos Ca, Ca^{2+}, $E° = -2,87$ volt y Zn, Zn^{2+}, $E° = -0,76$ volt se acoplan ¿Cuál de los dos potenciales de reducción es más positivo? ¿En qué electrodo se efectúa la reducción y en cuál la oxidación? ¿Cuál es el polo positivo de la pila?

Comparando ambos valores vemos que $-0,76$ es más positivo que $-2,87$. Por lo tanto, en el electrodo de Zn, Zn^{2+} se produce la reacción de reducción y actúa como agente oxidante.

Las hemirreacciones serán

$$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2\,e^{-}$$
$$Zn^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Zn$$

y la reacción total será

$$Ca + Zn^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + Zn$$

La reducción se efectúa en el electrodo de cinc y en el electrodo de Ca se efectúa la oxidación.

Si el electrodo de calcio es el que libera electrones es el electrodo negativo, por consiguiente el de Zn es el electrodo positivo.

Cálculo de la diferencia de potencial estándar de una pila

Para calcular la diferencia de potencial estándar de la pila escribamos las hemirreacciones y los valores de sus potenciales de reducción

$$Ca^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Ca \qquad E° = -2,87\ V$$
$$Zn^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Zn \qquad E° = -0,76\ V$$

El cálculo de la diferencia de potencial de una pila se efectúa pensando que si ambas cuplas tienen "tendencia a reducirse", la diferencia de potencial entre ambas es igual a la diferencia (resta) de ambas "tendencias a reducirse", o sea la resta de los dos potenciales de reducción.

El electrodo que tiene el valor mayor del potencial de reducción es el que tiene mayor "tendencia a reducirse", y por consiguiente es el que se reduce. A dicho valor se le resta el valor del electrodo que tiene menor valor de potencial de reducción. Entonces

$$\Delta E°_{pila} = E°_{Zn^{2+},\,Zn} - E°_{Ca^{2+},\,Ca} = (-0,76) - (-2,87) = 2,11\ V$$

y generalizando, $\Delta E°_{pila} = E°_{electr.\ positivo} - E°_{electr.\ negativo}$

Ejemplo 6

Consultando los valores de la Tabla 14.1, calcule, a 25 °C, la diferencia de potencial estándar de la pila que puede construirse con las cuplas Cu^{+}, Cu y Cr^{3+}, Cr^{2+}. Escriba la reacción total de la pila.

Escribamos las hemirreacciones de reducción

$$Cr^{3+} + 1\,e^{-} \rightarrow Cr^{2+} \qquad E° = -0,41\ V$$
$$Cu^{+} + 1\,e^{-} \rightarrow Cu \qquad E° = 0,52\ V$$

Como vimos

$$\Delta E°_{pila} = E°_{Cu^{+},\,Cu} - E°_{Cr^{3+},\,Cr^{2+}} = 0,52\ V - (-0,41\ V) = 0,93V$$

pues el electrodo donde ocurre la reducción es aquél donde su valor de potencial de electrodo es mayor.

La reacción total es

$$Cr^{2+} + Cu^{+} \rightarrow Cr^{3+} + Cu$$

14.4 *Ecuación de Nernst*

En capítulos anteriores hemos trabajado por una parte con el concepto de energía libre (ΔG), y por otra parte con el concepto de equilibrio químico (K_c y Q_c). Existe una relación entre la función termodinámica ΔG y las "posiciones" de equilibrio indicadas por K_c y Q_c. No intentaremos deducir dicha relación, ella es

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q_c \quad (1)$$

ecuación en la que

- ΔG: variación de energía libre
- ΔG°: variación de energía libre en condiciones estándar
- R: constante universal de los gases
- T: temperatura absoluta
- Q_c: relación entre las concentraciones molares de los productos y las concentraciones molares de los reactivos cuando el sistema no está en equilibrio.

Destacamos que esta ecuación es válida a temperatura constante. Recordemos que en el caso de un sistema en el que se está produciendo un proceso espontáneo (una reacción química espontánea), la variación de energía libre tendrá un valor negativo ($\Delta G < 0$).

Supongamos estar en presencia de la siguiente reacción química:

$$A + B \rightarrow C + D$$

Cuando escribimos ΔG de esta reacción estamos simbolizando lo siguiente:

$$\Delta G = G_C + G_D - G_A - G_B = G_{productos} - G_{reactivos}$$

En el proceso espontáneo $\Delta G < 0$, o sea $G_{reactivos} > G_{productos}$

El sistema evolucionará hasta llegar al equilibrio y en ese estado $G_{reactivos} = G_{productos}$ y $\Delta G = 0$. Entonces podremos escribir

$$\Delta G = 0 = \Delta G° + RT \ln K_c$$

ecuación en la que K_c es la constante de equilibrio. De acá podemos deducir

$$\Delta G° = - RT \ln K_c$$

Deseamos poner énfasis en que ΔG° es la variación de energía libre de la

reacción cuando los reactivos que están en condiciones estándar (P = 1 atm, C = 1 M) pasan totalmente a productos en condiciones estándar. Es decir, ΔG° *no* es la variación de energía libre de la reacción cuando ésta llegó al estado de equilibrio. En dicho estado, ΔG = 0. La habitual confusión proviene seguramente de la posibilidad de calcular ΔG° con el valor de K_c (valor de estado de equilibrio).

Recordando que $\Delta G = - n. F. E$ y reemplazando en (1) podremos escribir

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q_c$$

Esta es la ecuación deducida por Walter Nernst en 1889 y que lleva su nombre. Esta ecuación debe escribirse siempre para una hemirreacción ajustada y planteada como una reducción.

En esta ecuación

- E = potencial del electrodo
- E° = potencial de reducción estándar del electrodo
- R = constante universal de los gases
- T = temperatura absoluta
- F = constante de Faraday
- n = número de electrones transferidos en la hemirreacción balanceada

Se puede reemplazar el término $\frac{RT}{F}$ (constante a una dada temperatura) e introducir el factor 2,3026 para convertir logaritmos naturales en decimales. Así, a 25 °C resulta:

$$E = E° - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[productos]}{[reactivos]} \text{ ó}$$

$$E = E° + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[reactivos]}{[productos]}$$

Esta ecuación sólo es estrictamente válida para soluciones suficientemente diluidas.

Ejemplo 7

Calcular la diferencia de potencial de la pila en la cual la reacción es:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

siendo la concentración de Zn^{2+} 0,100 M y la de Cu^{2+} 0,0100 M.

Primero averiguaremos en condiciones estándares cuál es el electrodo positivo y cuál es el negativo. Observando los valores de la tabla vemos que el electrodo de Zn es el negativo y el de Cu el positivo.

La ecuación de reducción del cobre es:

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu$$

y el potencial del electrodo de cobre es:

$$E_{cl.\ pos.} = E^\circ_{cl.\ pos.} + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]$$

Aquí el cobre sólido involucrado en la hemirreacción no está incluido pues, como ya se mencionó en el capítulo 11, su concentración es constante.

$$E_{cl.\ pos.} = 0{,}34\ V + \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}0100 = 0{,}28\ V$$

Análogamente, la ecuación de reducción del cinc es:

$$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn$$

siendo entonces

$$E_{cl.\ neg.} = -0{,}76\ V + \frac{0{,}059}{2} \log 0{,}100 = -0{,}79\ V$$

Observemos que $0{,}28 > -0{,}79$, es decir que la reducción se produce en el electrodo de cobre y la oxidación en el de cinc. Entonces:

$$\Delta E_{pila} = E_{cl.\ pos.} - E_{cl.\ neg.} = 0.28 - (-0{,}79) = 1{,}07\ V$$

Otra forma de efectuar el mismo cálculo es:

$$\Delta E_{pila} = E_{cl.\ pos.} - E_{cl.\ neg.} =$$

$$= (E^\circ_{cl.\ pos.} + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]) - (E_{cl.\ neg.} + \frac{0{,}059}{2} \log [Zn^{2+}]) =$$

$$= (E^\circ_{cl.\ pos.} - E^\circ_{cl.\ neg.}) + \frac{0{,}059}{2} (\log [Cu^{2+}] - \log [Zn^{2+}]) =$$

$$= \Delta E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

Generalizando podemos escribir

$$\Delta E_{pila} = \Delta E^\circ_{pila} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[productos]}{[reactivos]} = \Delta E^\circ_{pila} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[reactivos]}{[productos]}$$

Ejemplo 8

Supongamos tener dos electrodos y que sus valores de potenciales estándar de reducción a 25 °C son

$$X^{2+} + 2\,e^- \rightarrow X \qquad E^\circ = -0{,}13\ V$$
$$Z^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Z \qquad E^\circ = -0{,}20\ V$$

Calculemos la diferencia de potencial de la pila en dos casos diferentes:

a) cuando la concentración de X^{2+} es 0,1 M y la de Z^{2+} es 0,001 M
b) cuando la concentración de X^{2+} es 0,00001 M y la de Z^{2+} es 2,00 M

Caso a) Efectuando los cálculos

$$E_{X^{2+}/X} = -0{,}16\ V$$

$$E_{Z^{2+}/Z} = -0{,}29\ V$$

$$\Delta E_{pila} = E_{cl.\ pos.} - E_{cl.\ neg.} = -0{,}16\ V - (-0{,}29\ V) = 0{,}13\ V$$

Caso b)

$$E_{X^{2+}/X} = -0{,}27\ V$$

$$E_{Z^{2+}/Z} = -0{,}19\ V$$

$$\Delta E_{pila} = E_{cl.\ pos.} - E_{cl.\ neg.} = -0{,}19\ V - (-0{,}27\ V) = 0{,}08\ V$$

Resulta claro que en el caso b), la pila funciona en sentido inverso al caso a). Se resalta así la importante influencia de las concentraciones sobre la diferencia de potencial.

Pilas de concentración

La comprensión del funcionamiento de una pila de concentración es muy importante para todos aquellos estudios que están relacionados con los procesos biológicos, como por ejemplo las diferencias de potencial que se establecen a través de membranas (nervios, eritrocitos, etc).

Para comprender mejor el funcionamiento de este tipo de pilas veamos primero un ejemplo sencillo.

Ejemplo 9

Supongamos tener dos electrodos de cinc, uno en contacto con una solución cuya concentración es 0,9 M en $ZnSO_4$ y el otro sumergido en una solución 0,002 M de la misma sal. Unimos ambos electrodos mediante un puente salino y en el circuito externo se instala un voltímetro para medir diferencia de potencial. Aplicando la ecuación de Nernst calculamos el potencial de cada electrodo y el de la pila:

$$E_{Zn^{2+}(0,9\ M)} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log 0,9$$

$$E_{Zn^{2+}(0,002\ M)} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log 0,002$$

Sabiendo que E° es el mismo para ambos electrodos y que su valor es – 0,76 V, operando y reordenando vemos que:

$$E_{Zn^{2+}(0,9\ M)} = -0,76\ V \text{ y } E_{Zn^{2+}(0,002\ M)} = -0,84\ V$$

Comparando las magnitudes, se puede concluir que en el compartimiento que contiene la solución 0,9 M se producirá la reducción de los iones Zn^{2+} a Zn metálico y que será el electrodo positivo. En el compartimiento que contiene la solución 0,002 M se producirá la oxidación de Zn metálico a Zn^{2+} y será el electrodo negativo. La diferencia de potencial entre los electrodos será de 0,08 V.

En síntesis, el proceso espontáneo se puede explicar como una tendencia a diluir la solución 0,9 M y a concentrar la solución 0,002 M. La reacción se detendrá cuando en ambos compartimientos se igualen las concentraciones.

Analicemos otro ejemplo.

Ejemplo 10

Si bien los metales sólidos Na y K no deben ser puestos en contacto con el agua, ya que se producen reacciones tan exotérmicas que son explosivas, se ha podido calcular que los valores de E° de las hemirreacciones

$Na^+ + e^- \rightarrow Na$ y $K^+ + e^- \rightarrow K$ son los que figuran en la Tabla 14.1.

Pensemos en una pila cuya diferencia de potencial proviene de las hemirreacciones:

$$Na^+ (0,142\ M) + e^- \rightarrow Na$$
$$Na^+ (0,008\ M) + e^- \rightarrow Na$$

¿Que valor tendrá la diferencia de potencial de esta pila a 37° C ?
A 37° C el valor 2,30 RT/F es igual a 0,061 V.
Los potenciales de reducción serán

$$E^\circ_{Na^+ (0,142\ M)} = E^\circ_{37°C} + 0,061 \log 0,142$$

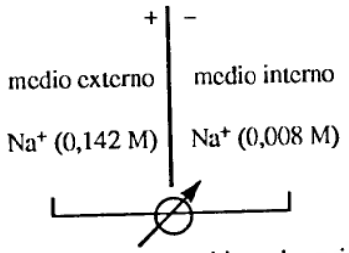
$$E^\circ_{Na^+ (0,008\ M)} = E^\circ_{37°C} + 0,061 \log 0,008$$

Entonces, la diferencia de potencial de la pila será

$$\Delta E = E_{el.\ pos.} - E_{el.\ neg.} = 0,076\ V$$

Resulta positivo el electrodo cuya concentración de Na^+ es 0,142 M.

En este ejemplo, las concentraciones del ion Na^+ fueron elegidas de tal forma que sean semejantes a las concentraciones internas (0,008 M) y externas (0,142 M) de dicho ion en algunas células biológicas. El valor del potencial calculado es el que se obtendría en un sistema formado por dos soluciones (o medios)



separados por una membrana que permitiese el pasaje de dicho ion.

En los instantes iniciales, un voltímetro conectado entre ambos medios mediría una diferencia de potencial de 0,076 V, siendo negativo el medio interno.

Se han realizado numerosas investigaciones sobre lo que se denomina "potencial de membrana" en sistemas biológicos (eritrocitos, nervios, músculos) y se han encontrado valores semejantes al del ejemplo, siendo siempre negativo el medio interno.

En aras de la simplicidad hemos presentado un ejemplo muy sencillo. No deseamos que de él, el lector infiera que el potencial de membrana proviene únicamente de la diferencia de concentración del ion Na^+ entre el medio interno y el externo. Tambien el ion K^+, el anión Cl^- y otros aniones orgánicos tienen diferentes concentraciones en ambos lados de la membrana e influyen sobre el valor del potencial.

Diagrama de pila

En electroquímica es muy común utilizar un diagrama simbólico que,

además de simplificar el aspecto de la celda, es muy útil para efectuar deducciones sobre su comportamiento. Toda celda, como ya se mencionó, está compuesta por dos hemiceldas, cada una con un electrodo sumergido en la solución El esquema es:

Electrodo izquierdo	electrolito izquierdo	electrolito derecho	electrodo derecho

La línea vertical simple representa la superficie del electrodo ; la línea vertical doble representa el contacto entre las dos soluciones (puente salino).

Los electrolitos se representan a traves de la fórmula dé las especies químicas intervinientes y entre paréntesis se denota su concentración molar. Para los gases se hace notar su estado de agregación mediante (g) y se menciona su presión parcial.

Por ejemplo:

$$Cu / Cu^{2+} (0{,}100\ M) // Fe^{3+} (0{,}010\ M), Fe^{2+} (0{,}005M) / Pt$$

A la derecha se observa el uso de un material químicamente inerte (generalmente platino) puesto en contacto con una solución que contiene dos especies iónicas solubles de un par redox. El platino proporciona la interfase para el "mar de electrones". A la izquierda aparece un electrodo de cobre metálico sumergido en una solución que contiene iones Cu^{2+}. En este caso el propio electrodo actúa como forma reducida y provee además el " mar electrónico".

Veamos otro ejemplo. Si se construye una celda con un electrodo

$$(Pt) \mid Cl_2\ (g,1\ atm) \mid HCl\ (0{,}010\ M)$$ y otro electrodo

$$(Pt) \mid H_2\ (g,1\ atm) \mid HCl\ (0{,}10\ M)$$

se encuentra experimentalmente que la diferencia de potencial es de 1,54 V, siendo positivo el electrodo de cloro.

Por convención, para escribir un diagrama de celda, se escribe de izquierda a derecha, primero el electrodo negativo y luego el positivo. Entonces el diagrama será:

$$(Pt) \mid H_2\ (g,1\ atm) \mid HCl\ (0{,}10\ M) \parallel HCl\ (0{,}010\ M) \mid Cl_2\ (g,1\ atm) \mid (Pt)$$

y como hasta ahora hemos usado la ecuación

$$\Delta E_{pila} = E_{el.\ pos.} - E_{el.\ neg.}$$

será igual escribir

$$\Delta E_{pila} = E_{él.\ der.} - E_{el.\ izq.}$$

Ejemplo 11

Dado el siguiente diagrama de una pila:

$$Cu \mid Cu\ (ClO_4)_2\ (0{,}070\ M) \parallel Pb\ (ClO_4)_2\ (0{,}040\ M) \mid Pb$$

Calcule la diferencia de potencial de la pila, indicando si el diagrama está correctamente representado y especifique la polaridad de cada electrodo. Utilice para los cálculos los datos de la Tabla 14.1.

Presuponiendo que el diagrama es correcto, el electrodo derecho será el positivo y allí ocurrirá la reducción, mientras que la oxidación sucederá en el electrodo izquierdo, que será el negativo.

Planteando las correspondientes ecuaciones de Nernst:

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0{,}059}{2} \log [Pb^{2+}] = -0{,}13\ V + 0{,}0295 \log 0{,}040 = -0{,}17\ V$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}] = 0{,}34\ V + 0{,}0295 \log 0{,}070 = 0{,}31\ V$$

$$\Delta E_{pila} = E_{el.\ pos.} - E_{el.\ neg.} = E_{el.\ der.} - E_{el.\ izq.} = -0{,}17\ V - 0{,}31\ V = -0{,}48\ V$$

Como conclusión, se observa que la diferencia de potencial de la pila es menor que cero, por lo tanto la reacción

$$Pb^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + Pb$$

no es espontánea. Por consiguiente, el diagrama planteado en el enunciado debería haberse escrito con las hemiceldas invertidas. El electrodo positivo es el de cobre, y el negativo el de plomo.

Constantes de equilibrio a partir de la diferencia de potencial de una pila

Como las mediciones de diferencia de potencial pueden llevarse a cabo con gran exactitud, se suelen emplear para el cálculo de constantes de equilibrio de reacciones.

Debemos hacer aquí una aclaración importante. Hasta ahora hemos hablado de diferencia de potencial de una pila y se ha calculado a partir de los potenciales de cada hemipila. El aparato que se utiliza para medir diferencias de potencial es el voltímetro y sucede que los valores medidos pueden variar

según el valor de la resistencia eléctrica propia del circuito externo. Por ello es necesario definir una magnitud característica de la pila, independiente del circuito externo. Dicha magnitud es la fuerza electromotriz (FEM). Sin llegar a ser una definición rigurosa, decimos que la fuerza electromotriz de una pila es el máximo valor de diferencia de potencial que puede medirse con diferentes circuitos externos.

La premisa de la cual se parte es que cuando en una pila se llega al equilibrio, la reacción está macroscópicamente detenida y, por ende, la FEM de esa pila debe ser igual a cero.

Si se desea calcular la constante de equilibrio (K_{eq}) para la reacción

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

se procede de la siguiente manera.

En la reacción espontánea, el electrodo positivo es el de cobre y el electrodo negativo es el de cinc. Luego:

$$E_{el.\ pos.} = E_{Cu^{2+}/Cu} = E°_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}] =$$

$$E_{el.\ neg.} = E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}] =$$

La constante de equilibrio para la reacción planteada es

$$K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

¿Por qué no se incluyen las especies reducidas?

$$\Delta E_{pila} = E_{el.\ pos.} - E_{el.\ neg.} =$$

$$= E_{el.\ der.} - E_{el.\ izq.} = 0,34\ V + \frac{0,059}{2} \log[Cu^{2+}] - (-0,76\ V + \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}] =$$

$$= 1,10\ V + \frac{0,059}{2} (\log [Cu^{2+}] - \log [Zn^{2+}]) = 1,10\ V + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} =$$

Si $\Delta E_{pila} = 0$, y recordando la expresión de la constante de equilibrio, se tiene:

$$0 = 1,10\ V + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{K_{eq}}$$

de donde

$$\log K_{eq} = \frac{2 \cdot 1,10\ V}{0,059\ V}$$

y

$$K_{eq} = 10^{\frac{2 \cdot 1,10}{0,059}} = 1,94.10^{37}.$$

Un valor tan elevado de constante de equilibrio corresponde a una reacción que se completa casi en su totalidad.

Ejemplo 12

Calcular la K_{eq} para la reacción siguiente según la dirección en que está escrita.

$$2\ Fe^{3+} + Zn \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Zn^{2+}$$

Teniendo en cuenta los potenciales estándar de reducción para ambos pares redox involucrados, operando y reordenando se llega a:

$$\Delta E_{pila} = 1,53\ V + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}]$$

Como se sabe

$$K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]\ [Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

En el término logarítmico de ΔE_{pila} deseamos que las concentraciones de las especies iónicas de hierro queden elevadas al cuadrado. Podemos multiplicar y dividir por 2, resultando:

$$\Delta E_{pila} = 1,53\ V + \frac{2 \cdot 0,059}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}] =$$

$$= 1,53\ V + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} - \frac{0,059}{2} \log [Zn^{2+}] =$$

$$= 1,53\ V + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2\ [Zn^{2+}]} =$$

$$= 1,53\ V + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{K_{eq}}$$

En el equilibrio, $\Delta E_{pila} = 0$ V. Operando y reordenando se llega a que

$$K_{eq} = 10^{\frac{2.1,53}{0,059}} = 7,32 \times 10^{51}$$

La reacción se completa casi en su totalidad, es decir que es espontánea en el sentido que se escribió inicialmente.

Reglas de aditividad para combinar ecuaciones

La Tabla 14.1 nos da los valores de potenciales estándar de reducción de numerosas hemirreacciones, sin embargo muchas veces es necesario conocer el valor de potencial estándar de alguna otra hemirreacción. Por ejemplo, deseamos conocer dicho valor para la hemirreacción

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{2+} + 7\ H_2O$$

y tenemos los valores de las hemirreacciones

	E° (V)
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	– 0,41 V
$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	+1,33 V

¿Qué sucede si multiplicamos por 2 la primera hemirreacción y sumamos ambas miembro a miembro, como si fuesen entidades algebraicas ? Obtendremos como resultado la reacción buscada. Ahora podemos preguntarnos si es correcto sumar los potenciales. Podemos pensar en el potencial de reducción como en una propiedad intensiva, ya que su valor no depende de la masa que forma el electrodo ni de la masa de la solución, y sabemos que a nadie se le ocurre sumar propiedades intensivas. Si mezclamos 1 dm^3 de agua a 35 °C con 1 dm^3 de agua a 25 °C, en un termo, obtendremos 2 dm^3 de agua a 30 °C y no 2 dm^3 de agua a 60 °C (60 = 25 + 35). Con este sencillo ejemplo recordamos que si bien las propiedades intensivas no se suman, sí se pueden sumar las propiedades extensivas. Ya vimos que la propiedad extensiva asociada al potencial E es la función termodinámica variación de energía libre ΔG. Obtengamos el valor de ΔG° de las hemirreacciones:

	E° (V)	ΔG° (joules)
$2\ Cr^{3+} + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{2+}$	– 0,41 V	$79,13.10^3$
$Cr_2O_7^{=} + 14\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	+1,33 V	$-770,07.10^3$

y

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 8\ e^- \rightarrow 2\ Cr^{2+} + 7\ H_2O \qquad -690,9.10^3$$

Luego, para obtener el valor de E° de dicha hemirreacción efectuamos

$$E° = -\frac{\Delta G°}{nF} = \frac{+690,9 \cdot 10^3}{8 \cdot 96500} = +0,90\ V$$

Ahora analizaremos algunas aplicaciones:

Aplicaciones

a) Suma de dos hemirreacciones para hallar una tercera

Supongamos tener que calcular el valor del potencial estándar de reducción para la hemirreacción:

$$ClO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow Cl^- + 3\ H_2O$$
$$E°_{red} = ?$$

En la Tabla de potenciales de reducción observamos que

$$1/2\ Cl_2 + e^- \rightarrow Cl^- \qquad E = +1,36\ V$$

y para la reacción

$$ClO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow 3\ H_2O + 1/2\ Cl_2 \qquad E = +1,47\ V$$

Esto puede esquematizarse

$$ClO_3^- \xrightarrow{+1,47} Cl_2 \xrightarrow{+1,36} Cl^-$$

pero no nos indica nada para la reducción del clorato (V) a cloruro. Sin embargo, podemos observar que la hemirreacción deseada es la suma de dos hemirreacciones, para las cuales tenemos los valores de $E°_{red}$. Si escribimos éstas, con sus valores correspondientes, resulta:

	E° (V)	n	ΔG° (J)
$ClO_3^- + 6\ H^+ + 5\ e^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 + 3\ H_2O$	1,47	+5	$-7,093.10^5$
$1/2Cl_2 + 1\ e^- \rightarrow Cl^-$	1,36	+1	$-1,312 \cdot 10^5$
$ClO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow Cl^- + 3\ H_2O$			$-8,405 \cdot 10^5$

Una vez hallado el valor de $\Delta G°$ para la hemirreacción compuesta,resulta:

$$E° = \frac{-\Delta G°}{n \,.\, F} = \frac{-(-8{,}405 \,.\, 10^5 \text{ J})}{6 \,.\, 96500 \text{ C}} = +\, 1.45 \text{ V}$$

b) Suma de una hemirreacción a una reacción completa

En este punto se estudia una aplicación para observar el efecto que se produce sobre un potencial de reducción, cuando algún miembro del par redox puede estar precipitado. Por ejemplo, el ión Cu (I) es un agente oxidante moderado, como podemos apreciar por el valor positivo para $E°_{red}$:

$$Cu^+ + 1\, e^- \rightarrow Cu \qquad E° = +0.52 \text{ V}; \qquad \Delta G° = -\, 5{,}02 \,.\, 10^4 \text{ J}$$

También se puede decir que el cobre metálico es un reductor no muy bueno, si su producto de oxidación es Cu^+.

Si colocamos este par redox en una solución de ioduro de potasio, cabe preguntarse cual será el efecto sobre las propiedades redox, pues el ioduro de cobre (I) tiene una solubilidad bastante baja, como podemos observar por el valor pequeño de su constante del producto de solubilidad.

$$CuI\,(s) \Leftrightarrow Cu^+ + I^- \qquad K_{ps} = 10^{-12}$$

Recordemos que $\Delta G° = -RT \,.\, \ln K$ y a 25°C = -8.32 J $K^{-1}mol^{-1}$. 298 K . 2,30 log K = -5705 . log K. Entonces

$$\Delta G° = -5705 \,.\, (-12) = 6{,}846 \,.\, 10^4 \text{ J}$$

Ahora podemos sumar los valores de $\Delta G°$ de ambas reacciones

	$\Delta G°$ (J)
$Cu^+ + 1e^- \rightarrow Cu\,(s)$	$-5{,}02 \,.\, 10^4$
$Cu\,I\,(s) \rightarrow Cu^+ + I^-$	$6{,}85 \,.\, 10^4$
$Cu\,I\,(s) + 1\, e^- \rightarrow Cu\,(s) + I^-$	$1{,}87 \,.\, 10^4$

$$E°red = -\,\frac{(1{,}87 \,.\, 10^4)}{96500} = -\,0{,}19 \text{ V}$$

O sea que el ioduro ha reducido considerablemente la capacidad oxidante del ión Cu(I) y aumentado la capacidad reductora del cobre metálico.

c) Obtención de un valor para $E°_{red}$ en solución básica

Las hemirreacciones que incluyen ion hidrógeno como reactivo o como producto se ven muy afectadas en sus valores de potenciales de reducción por el pH de las soluciones. Por ejemplo, en solución ácida la reducción del ión hidrógeno es:

$$H^+ + 1\, e^- \rightarrow 1/2\, H_2 \qquad E°_{red} = 0{,}00 \text{ V (pH = 0)}$$

Sin embargo, cuando el hidrógeno (I) sufre reducción en solución básica, la hemirreacción que describe la reducción es

$$H_2O + 1\, e^- \rightarrow 1/2\, H_2 + OH^- \qquad E°_{red} = ?$$

Para encontrar dicho valor, debemos sumar la hemirreacción de reducción en solución ácida y la ecuación de disociación del agua en sus iones.

	$\Delta G°$ (J)
$H^+ + 1\, e^- \rightarrow 1/2\, H_2$	0,00
$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$7{,}987 \,.\, 10^4$
$H_2O + 1\, e^- \rightarrow 1/2\, H_2 + OH^-$	$7{,}987 \,.\, 10^4$

El valor de $\Delta G°$ para la ecuación de disociación del agua surge del valor de K_w, que a 25 °C es 1.10^{-14}.

Aplicando las ecuaciones ya vistas anteriormente.

$$E°_{red} = -\,\frac{7{,}987 \,.\, 10^4}{96500} = 0{,}83 \text{ V}$$

En general, se puede decir que si una hemirreacción en solución ácida involucra y iones hidrógeno, será necesario sumar "unidades" de la reacción de disociación del agua (valor de la "unidad" de disociación del agua: $\Delta G° = 7{,}987.10^4$ J), para poder efectuar la conversión a condiciones básicas. Este cambio origina a veces modificaciones en las especies reaccionantes (ácidos débiles que se transforman en las bases conjugadas) y esto también debe ser tenido en cuenta. Por ejemplo:

El valor de E° en solución ácida para el par ClO^-_3 /$HClO_2$ es:

$$ClO_3^- + 3\, H^+ + 2\, e^- \rightarrow HClO_2 + H_2O \qquad E°_{red} = 1{,}21 \text{ V}$$

Si queremos calcular el valor de E° para este par en solución básica, debemos reajustar la ecuación para tener en cuenta los iones hidróxido, y el cambio

en la forma química del ácido $HClO_2$, el cual estaría disociado a iones ClO_2^-. Por lo tanto, la hemirreacción en solución básica es

$$ClO_3^- + H_2O + 2\,e^- \rightarrow ClO_2^- + 2\,OH^-$$

Aplicando las reglas de aditividad ya vistas, resulta:

	E° (V)	nE°	ΔG° (J)
$ClO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow HClO_2 + H_2O$	+1.21	+2	$-2{,}335 \cdot 10^5$
$HClO_2 \rightarrow H^+ + ClO_2^-$			$0{,}114 \cdot 10^5$
$2\,H_2O \rightarrow 2\,H^+ + 2\,OH^-$			$1{,}597 \cdot 10^5$
reacción deseada			$-6{,}24 \cdot 10^4$

Como la hemirreacción implica dos electrones, el valor de E° correspondiente es

$$E°_{red} = -\frac{(-6{,}24 \cdot 10^4)}{2 \cdot 96500} = 0{,}32\ V$$

Este valor indica que el ión clorato (V) no es un agente oxidante tan fuerte en solución básica, como lo es en solución ácida.

Pilas secas y baterías

Una batería es una celda electroquímica que se usa como fuente de energía. Almacena energía en la forma de agentes reductores y oxidantes y luego la libera cuando se necesita.

Hay dos tipos principales de baterías: las pilas primarias, en las cuales la reacción ocurre sólo una vez, luego se agota y no puede ser reutilizada, y las secundarias, son las que se recargan por el paso de una corriente eléctrica a través de ellas, y por ende pueden ser reutilizadas.

a) Pila primaria.

Es la más tradicional y es la que habitualmente se emplea en radios y en otros equipos.

Se la llama pila de Leclanché o pila seca. El ánodo consiste en un recipiente de cinc, mientras que el cátodo es una varilla de grafito rodeada por MnO_2 en polvo; éste es un conductor. El espacio entre los electrodos se llena con una pasta de NH_4Cl y $ZnCl_2$. Esto implica que la pila, estrictamente hablando, no es seca, sino que contiene una pasta en lugar de una solución acuosa. Las reacciones que ocurren en los electrodos son complejas y se pueden escribir de la siguiente manera:

Anodo $Zn\,(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

Cátodo $2\,MnO_2\,(s) + 2\,NH_4^+ + 2\,e^- \rightarrow Mn_2O_3\,(s) + 2\,NH_3 + H_2O$

Reacción global

$$Zn\,(s) + 2\,MnO_2\,(s) + 2\,NH_4^+ \rightarrow Zn^{2+} + Mn_2O_3\,(s) + 2\,NH_3 + H_2O$$

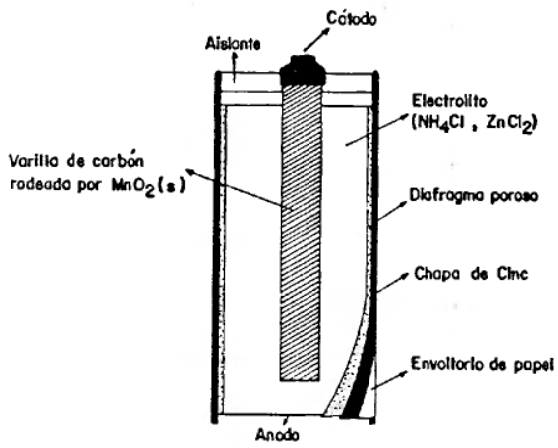


Figura 14.4

Aun sin ser utilizada, la pila no tiene una vida indefinida, pues ocurren las siguientes reacciones:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \Leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

y el ácido corroe la carcaza de cinc

Una versión mejorada de esta pila es la llamada "pila alcalina". Tiene como ánodo una varilla de cinc y un cátodo de MnO_2. El electrolito es KOH en la forma de un gel grueso. La pila está encerrada en un recipiente de acero. Su vida útil es mayor, pero es más cara.

Otra pila importante es la pila de mercurio. Su tamaño es muy pequeño y tiene múltiples usos (relojería, audífonos y cámaras de fotos). El ánodo es una amalgama de cinc-mercurio y el cátodo es una pasta de carbón y HgO. El electrolito es una pasta de KOH y ZnO. Las reacciones que ocurren en los electrodos se pueden escribir de la siguiente manera:

Anodo $Zn\ (amalgamado) + 2\ OH^- \rightarrow ZnO\ (s) + H_2O + 2\ e^-$
Cátodo $HgO\ (s) + H_2O + 2\ e^- \rightarrow Hg\ (l) + 2\ OH^-$
Reacción global

$$Zn\ (amalgamado) + HgO\ (s) \rightarrow ZnO\ (s) + Hg\ (l)$$

Deseamos destacar que la reacción global no involucra iones en solución cuya concentración pueda variar, y por ende, esta pila mantiene un voltaje constante (1,34 V) durante su vida útil.

b) Pila secundaria

La más conocida es el acumulador de plomo. El ánodo está constituido por láminas de una aleación de plomo empaquetadas con esponja de plomo finamente dividido, mientras que el cátodo está constituido por láminas de plomo empaquetadas con PbO_2. El electrolito es una solución de H_2SO_4 (38% m/m).

Las reacciones que ocurren en los electrodos se pueden escribir de la siguiente manera:

Anodo $Pb\ (s) + SO_4^= \rightarrow PbSO_4\ (s) + 2\ e^-$
Cátodo $PbO_2\ (s) + SO_4^= + 4\ H^+ \rightarrow PbSO_4\ (s) + 2\ H_2O$
Reacción global

$$Pb\ (s) + PbO_2\ (s) + 2\ H_2SO_4\ (aq) \rightarrow 2\ PbSO_4\ (s) + 2\ H_2O$$

El sulfato de plomo se forma en cada electrodo y el ácido se vuelve más diluido. De ese modo, midiendo la densidad de la solución ácida, se puede conocer el grado de descarga de la batería.

Esta pila se puede recargar. Si se aplica una diferencia de potencial mayor que el potencial de la pila, las reacciones se invierten, con lo que se logra el objetivo buscado.

Una pila de esta naturaleza tiene un potencial de 2,0 V. Habitualmente se emplean seis de estas pilas en serie para obtener una batería de 12 V, o tres si se desea una batería de 6 V.

El cuidado a tener es que si la recarga es rápida, se pueden formar hidrógeno y oxígeno en los electrodos

Anodo $2\ H_2O \rightarrow O_2\ (g) + 4\ H^+ + 4\ e^-$
Cátodo $2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2\ (g)$

y puede haber una explosión como consecuencia de la reacción

$$2\ H_2 + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (g)$$

La batería de níquel-cadmio es más pequeña y más liviana que la batería de plomo y se construye en una unidad sellada. Puede emplearse en equipos portátiles y calculadoras. El ánodo es de cadmio y el cátodo es una lámina de metal conteniendo NiO (OH). El electrolito empleado es KOH.

Las reacciones que ocurren en los electrodos durante la carga y descarga son:

Anodo $Cd\ (s) + 2\ OH^- \underset{carga}{\overset{desc.}{\Leftrightarrow}} Cd\ (OH)_2\ (s) + 2\ e^-$

Cátodo $NiO\ (OH)\ (s) + H_2O + e^- \underset{carga}{\overset{desc.}{\Leftrightarrow}} Ni\ (OH)_2\ (s) + OH^-$

Reacción global

$$Cd\ (s) + 2\ NiO\ (OH)\ (s) + 2\ H_2O \underset{carga}{\overset{desc.}{\Leftrightarrow}} Cd\ (OH)_2\ (s) + 2\ Ni\ (OH)_2\ (s)$$

Como las sustancias electroactivas están todas en estado sólido, el voltaje de la batería permanece constante (1,35 V).

Guía de estudio

1) Diferencie celda electrolítica de celda galvánica o pila
2) ¿Qué es un cátodo? ¿qué es un ánodo?
3) ¿Qué enuncian las leyes de Faraday ?
4) ¿Qué significado físico tiene el faraday ?
5) ¿Cuál es el origen de la energía eléctrica que produce una pila?
6) ¿En cuál de los dos electrodos de una pila (positivo o negativo) se produce la oxidación ?
7) ¿Qué tipos de electrodos conoce ? Ejemplifique cada uno
8) ¿Qué función cumple el puente salino ?
9) En el circuito externo de una pila ¿de cuál electrodo (+ o -) migran los electrones ? En el mismo circuito ¿ cuál es el sentido de la corriente electrica ?
10) ¿Cómo se calcula el trabajo eléctrico que efectúa una pila ?
11) ¿Cuál es el significado físico de potencial de reducción de un electrodo ?
12) ¿En qué condiciones está definido el potencial estándar de electrodo ?
13) ¿Cómo se calcula la diferencia de potencial estándar de una pila ?
14) ¿Para qué se utiliza la ecuación de Nernst ?
15) ¿Cómo diagrama una pila ?
16) ¿Cómo calcula la constante de equilibrio de una reacción química espontánea ?
17) ¿Cuál es la diferencia en el funcionamiento de una pila primaria y de una pila secundaria ?

Ejercitación

1) Escribir las hemirreacciones y la ecuación global para la electrólisis de cada uno de los siguientes compuestos utilizando electrodos químicamente inertes.
   a) Solución acuosa de H_2SO_4
   b) Solución acuosa de HCl
   c) Solución acuosa de $CoSO_4$
   d) LiF fundido
   e) Solución acuosa de LiF
   f) Solución acuosa de $CuSO_4$ con electrodos de cobre

2) Calcular la carga eléctrica (en coulombios) necesaria para depositar en el cátodo la cantidad de cada sustancia, teniendo en cuenta el par redox que se indica en cada caso.
   a) 0,5 moles de átomos de Pb ; Pb^{2+} / Pb
   b) 18,6 g de Re ; ReO_4^- / Re
   c) 0,3 moles de átomos de V ; VO^{2+} / V

R: a) 96500 C
b) 67550 C
c) 115800 C

3) Suponiendo que circula una corriente eléctrica de 5 amperios ¿ Cuánto tiempo se necesita para electrodepositar las cantidades mencionadas en el problema anterior ?

R: a) 5 h 21 min 40 s
b) 3 h 45 min
c) 6 h 26 min

4) ¿Qué volumen de O_2 (g) medido a 380 mm Hg y 27 °C será liberado por electrólisis de una solución acuosa de Na_2SO_4 cuando circula una corriente de 0,4 amperios durante una hora ?

R: 183,5 cm^3

5) ¿Cuál será la concentración de Cd^{2+} luego de electrolizar 300 cm^3 de una

solución de $CdSO_4$ 0,110 M mediante una corriente de 0,20 amperios que circula durante 35 minutos ?

R: 0,103 M

6) Se conectan en serie dos celdas electrolíticas de modo tal que circule la misma intensidad de corriente por ambas. En la celda A se depositan 0,0240 g de Co de una solución de $CoSO_4$. La celda B contiene AuCl ¿Cuantos moles de Au se depositarán sobre el cátodo de la celda B ?

R: $8{,}14.10^{-4}$ moles

7) Dados los siguientes pares de hemirreacciones, escriba la reacción total de la pila espontánea y calcule su ΔE.

a) $Hg_2Cl_2\ (s) + 2\ e^- \rightarrow 2\ Hg\ (l) + 2\ Cl^-$
   $PbSO_4 + 2\ e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$
b) $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$
   $Cu^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Cu$
c) $Mn^{2+} + 2\ e^- \rightarrow Mn$
   $Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cl^-$

R: a) 0,62 V
b) 0,12 V
c) 2,54 V

8) Dos electrodos se acoplan: Pb^{2+}, Pb, $E° = -0.13$ V y Cu^{2+}, Cu, $E° = +0.34$ V ¿Cuáles serán las hemirreacciones y la reacción espontánea de la pila? ¿En qué electrodo ocurre la reducción ? ¿Cuál es el polo negativo de la pila ?

9) Se tienen dos electrodos que se desean acoplar: Zn^{2+}, Zn, $E° = -0.76$ V y Cd^{2+}, Cd, $E° = -0.40$ V ¿En cuál de los dos electrodos ocurrirá la oxidación? ¿Cuál de los dos potenciales de reducción es más negativo? ¿Cuál será el polo positivo de la pila ?

10) Calcular la diferencia de potencial estándar de la pila que puede construirse a 25° C con las cuplas V^{3+},V^{2+} y Fe^{3+}, Fe^{2+}. Escribir la reacción total.

R: 1,03 V

11) Calcular la diferencia de potencial estándar de la pila construida a 25° C con las cuplas Hg_2^{2+}, Hg y Sn^{2+}, Sn, y escribir la reacción total.

R: 0,96 V

12) Calcular $\Delta E°$ de las pilas a partir de los potenciales de electrodo E°, y predecir cuál de las siguientes reacciones se efectúa en la forma escrita.

a) $Zn\ (s) + 2\ Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\ Ag\ (s)$
b) $Al\ (s) + 3\ Ag^+ \rightarrow Al^{3+} + 3\ Ag\ (s)$
c) $Cu\ (s) + Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe\ (s)$
d) $Ni^{2+} + 2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + Ni\ (s)$
e) $Ca^{2+} + 2\ Fe^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{3+} + Ca\ (s)$

R: a) sí; 1,56 V
b) sí; 2,46 V
c) no; – 0,78 V
d) no; – 1,02 V
e) no; – 3,64 V

13) Calcular la diferencia de potencial de las siguientes pilas:

a) $Cu\ (s)\ |\ Cu^{2+}\ (0{,}1M)\ \|\ Zn^{2+}\ (0{,}5M)\ |\ Zn$
b) $Pt\ |\ H_2\ (g{,}1\ atm),\ H^+\ (1{,}0\ M)\ \|\ Fe^{2+}\ (0{,}15\ M)\ |\ Fe$
c) $Sn\ (s)\ |\ Sn^{2+}\ (0{,}1M)\ \|\ Ni^{2+}\ (0{,}05M)\ |\ Ni$
d) $Pt\ |\ H_2\ (g{,}1\ atm),\ H^+\ (0{,}01\ M)\ \|\ Zn^{2+}\ (0{,}1\ M)\ |\ Zn$

Alguna de estas pilas ¿funciona según está escrita ?

R: a) – 1,08 V
b) – 0,46 V
c) – 0,10 V
d) – 0,67 V

14) Calcular la diferencia de potencial de las siguientes pilas:

a) $Fe\ (s)\ |\ Fe^{2+}\ (0{,}1M)\ \|\ Cu^{2+}\ (0{,}1M)\ |\ Cu$
b) $Fe\ (s)\ |\ Fe^{2+}\ (0{,}01M)\ \|\ Cu^{2+}\ (0{,}1M)\ |\ Cu$
c) $Fe\ (s)\ |\ Fe^{2+}\ (0{,}001M)\ \|\ Cu^{2+}\ (0{,}1M)\ |\ Cu$

R: a) 0,78 V
b) 0,81 V
c) 0,84 V

15) Calcular la diferencia de potencial de la pila
$Pt\ |\ H_2\ (g{,}1\ atm),\ HCl\ (1{,}2\ M)\ \|\ HCl\ (0{,}01\ M),\ H_2\ (g{,}1\ atm)\ |\ Pt$

R: – 0,12 V

16) Calcular la diferencia de potencial de la pila
Amalgama de K | KCl (0,003 M) || KCl (0,140 M) | Amalgama de K
Identificar el polo positivo y el negativo de la pila.

R: 0,10 V

17) Calcular el potencial estándar de reducción para la hemirreacción
$Cu^{2+} + 1\,e^- \rightarrow Cu^+$
a partir de los datos obtenidos en la Tabla de potenciales de reducción.

R: 0,16 V

18) Calcular el potencial estándar de reducción para la hemirreacción
$H_2O_2 + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-$
a partir de los datos obtenidos en la Tabla de potenciales de reducción.

R: 0,95 V

19) Calcular el potencial estándar de reducción para la hemirreacción
$Hg^{2+} + 2\,e^{2+} \rightarrow Hg\ (l)$
a partir de los datos obtenidos en la Tabla de potenciales de reducción.

R: 0,85 V

20) Calcular el potencial estándar de reducción para la hemirreacción
$PbO_2\ (s) + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow PbSO_4\ (s) + 2\,H_2O$
sabiendo que la constante del producto de solubilidad para el $PbSO_4$ es $1{,}6.10^{-8}$.

R: 1,69 V

21) Calcular el valor de K_{ps} para el Ag_2S, sabiendo que el potencial estándar de reducción para la hemirreacción
$Ag_2S\ (s) + 2\,e^- \rightarrow S^{2-} + 2\,Ag\ (s)$
es igual a – 0.64 volt.

R: $1{,}53.10^{-49}$

22) Calcular el potencial estándar de reducción para la cupla ClO^-/Cl^- en medio básico, sabiendo que el potencial estándar de reducción de la cupla $HClO/Cl^-$ en solución ácida es igual a 1.51 volt y que la constante de acidez del HClO es igual a $3.7.10^{-8}$.

R: 0,92 V

23) Calcular el valor de la constante de acidez del HF, sabiendo que el potencial estándar de reducción de la cupla F_2 /HF es igual a 3.06 volt.

R: $6{,}1.10^{-4}$

TABLA DE MASAS ATOMICAS RELATIVAS Y NUMEROS ATOMICOS
(International Union of Pure and Applied Chemistry, 1977).

Elemento	Símbolo	Número Atómico	Masa Atómica Relativa
Actinio	Ac	89	227,0278
Aluminio	Al	13	26,98154
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121,75
Argon	Ar	18	39,948
Arsénico	As	33	74,9216
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32,06
Bario	Ba	56	137,33
Berkelio	Bk	97	(247)
Berilio	Be	4	9,01218
Bismuto	Bi	83	208,9804
Boro	B	5	10,81
Bromo	Br	35	79,904
Cadmio	Cd	48	112,41
Calcio	Ca	20	40,08
Californio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,011
Cerio	Ce	58	140,12
Cesio	Cs	55	132,9054
Cinc	Zn	30	65,38
Circonio	Zr	40	91,22
Cloro	Cl	17	35,453
Cobalto	Co	27	58,9332
Cobre	Cu	29	63,546
Cromo	Cr	24	51,996
Curio	Cm	96	(247)
Disprosio	Dy	66	162,50
Einstenio	Es	99	(252)
Erbio	Er	68	167,26
Escandio	Sc	21	44,9559
Estaño	Sn	50	118,69
Estroncio	Sr	38	87,62
Europio	Eu	63	151,96
Fermio	Fm	100	(257)
Flúor	F	9	18,998403
Fósforo	P	15	30,97376
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157,25
Galio	Ga	31	69,72
Germanio	Ge	32	72,59
Hafnio	Hf	72	178,49
Helio	He	2	4,00260
Hidrógeno	H	1	1,0079
Hierro	Fe	26	55,847
Holmio	Ho	67	164,9304
Indio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,9045
Iridio	Ir	77	192,22
Iterbio	Yb	70	173,04
Itrio	Y	39	88,9059

Kriptón	Kr	36	83,80
Lantano	La	57	138,9055
Laurencio	Lw	103	(260)
Litio	Li	3	6,941
Lutecio	Lu	71	174,967
Magnesio	Mg	12	24,30
Manganeso	Mn	25	54,9380
Mendelevio	Md	101	(258)
Mercurio	Hg	80	200,59
Molibdeno	Mo	42	95,94
Neodimio	Nd	60	144,24
Neón	Ne	10	20,179
Neptunio	Np	93	237,0482
Níquel	Ni	28	58,70
Niobio	Nb	41	92,9064
Nitrógeno	N	7	14,0067
Nobelio	No	102	(259)
Oro	Au	79	196,9665
Osmio	Os	76	190,2
Oxígeno	O	8	15,9994
Paladio	Pd	46	106,4
Plata	Ag	47	107,868
Platino	Pt	78	195,09
Plomo	Pb	82	207,2
Plutonio	Pu	94	(244)
Polonio	Po	84	(209)
Potasio	K	19	39,0983
Praseodimio	Pr	59	140,9077
Promecio	Pm	61	(145)
Protactinio	Pa	91	231,0359
Radio	Ra	88	226,0254
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186,207
Rodio	Rh	45	102,9055
Rubidio	Rb	37	85,4678
Rutenio	Ru	44	101,07
Samario	Sm	62	150,4
Selenio	Se	34	78,96
Silicio	Si	14	28,0855
Sodio	Na	11	22,98977
Talio	Tl	81	204,37
Tantalio	Ta	73	180,9479
Tecnecio	Tc	43	(98)
Telurio	Te	52	127,60
Terbio	Tb	65	158,9254
Titanio	Ti	22	47,90
Torio	Th	90	232,0381
Tulio	Tm	69	168,9342
Tungsteno	W	74	183,85
(Unnilhexium)	(Unh)	106	(263)
(Unnilpentium)	(Unp)	105	(262)
(Unnilquadium)	(Unq)	104	(261)
Uranio	U	92	238,029
Vanadio	V	23	50,9415
Xenón	Xe	54	131,30

Los valores que aparecen entre paréntesis corresponden al número másico del radioisótopo de mayor vida media.

Apéndice 1

SISTEMAS DE UNIDADES

Una de las características fundamentales de la química es que es una ciencia experimental, lo cual significa que está basada en la realización de mediciones. Cuando medimos algo, siempre debemos indicar:

1) qué es lo que se midió
2) con qué se lo comparó (unidad) y
3) qué número se obtuvo (medida)

Lo que estamos haciendo es comparar una cantidad de una magnitud con otra cantidad de la misma magnitud, a la cual se toma como unidad. La elección de la unidad es totalmente arbitraria.

Las magnitudes son interdependientes, es por esto que si se define un conjunto de unidades, las restantes surgen a partir de ellas por medio de las relaciones entre las magnitudes correspondientes. Por ejemplo, si definimos unidades para las magnitudes longitud y tiempo, la unidad de la magnitud velocidad se deriva de aquellas por la relación que define a la velocidad como el cociente entre el desplazamiento de un móvil, lo cual es una longitud, y el tiempo transcurrido.

Tendremos por lo tanto unidades fundamentales (las que definimos) y unidades derivadas (las que obtenemos a partir de las primeras utilizando las relaciones entre las magnitudes correspondientes).

La elección de las unidades fundamentales es convencional, lo importante es que debemos elegir el menor número posible necesario para poder obtener todas las otras. Las definiciones de las unidades fundamentales deben ser universales y no deben dejar lugar a ningún tipo de ambigüedad.

Las unidades correspondientes a las distintas magnitudes se agrupan en lo que se llaman los sistemas de unidades, de los cuales veremos aquí algunos aspectos de los más comunes, a saber: el sistema c.g.s., el técnico y el sistema internacional (S.I.). Este último fue adoptado en 1960 y ha sido aceptado universalmente. Está construido a partir de las siete siguientes unidades fundamentales:

MAGNITUD	NOMBRE	SIMBOLO
Masa	kilogramo	kg
Longitud	metro	m
Tiempo	segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Intensidad de corriente	Ampere o amperio	A
Intensidad de la luz	candela	cd

De las siete unidades de la tabla son particularmente útiles en Química General las cinco primeras, cuyas definiciones son:

Metro:

Para medidas de longitud existe un patrón que es la distancia entre dos marcas de una barra de platino-iridio, mantenida a 0°C, que se encuentra en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas en París.

Un metro se define como la longitud igual a la distancia entre las dos marcas del patrón mencionado.

En 1960 fue redefinido como n veces la longitud de onda en el vacío de la radiación roja del kriptón 86, mantenido a una temperatura de −210°C, donde n se eligió de tal forma que el producto sea igual al metro definido anteriormente (n = 1.650.763,73).

Actualmente se lo define como la distancia recorrida por un haz de luz en $3{,}335639817.10^{-9}$ segundos. Recordemos que todas estas definiciones son igualmente arbitrarias.

Kilogramo:

Para medidas de masa existe un patrón, constituido por una aleación de platino-iridio y depositado en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas en París.

Un kilogramo es la masa de dicho patrón.

Segundo:

En 1967 fue definido como la duración de 9.192.631.770 períodos de la radiación asociada con una transición específica del átomo de cesio 133. Anteriormente estaba definido como la 1/86.400 parte del día solar medio.

Kelvin:

Es 1/273,16 del intervalo de temperatura entre el cero absoluto y el punto triple del agua (0,01°C = 273,16 K).

Mol:

Esta unidad fue agregada al conjunto de unidades fundamentales del S.I. en el año 1971. Se define como la cantidad de sustancia que contiene el mismo número de entidades elementales que la constituyen, que los átomos que hay en exactamente 0,012 kg de carbono 12.

En la actualidad se está tendiendo a usar el sistema internacional pero, por razones históricas, en muchos textos se siguen mencionando y utilizando unidades de otros sistemas, por lo cual mencionaremos también aquí aquellas que son de importancia para los temas abarcados en el presente texto.

Las primeras tres unidades fundamentales en cada uno de los sistemas anteriormente mencionados son:

SISTEMA	MAGNITUDES	UNIDADES FUNDAMENTALES
c.g.s.	masa	gramo masa (g)
	longitud	centímetro (cm)
	tiempo	segundo (s)
técnico	fuerza	kilogramo fuerza (kgr)*
	longitud	metro (m)
	tiempo	segundo (s)
internacional	masa	kilogramo masa (kg)
	longitud	metro (m)
	tiempo	segundo (s)

(*) También se acepta kgf.

En los tres sistemas, el segundo es unidad fundamental de tiempo, y para la longitud, la unidad fundamental es el metro o un submúltiplo, el cm, de modo que no habrá ninguna dificultad para pasar de un sistema a otro cuando trabajemos con alguna de estas magnitudes. El problema surge cuando intentemos utilizar las magnitudes masa y fuerza, ya que se usan con unidades fundamentales en algún sistema y en otro con unidades derivadas. Por esto es necesario analizarlas cuidadosamente.

MASA:

Es una magnitud que tiene unidades fundamentales en el sistema c.g.s. y en el S.I., y unidad derivada en el sistema técnico.

gramo (g): en el sistema c.g.s., 1 g se define como la milésima parte de la masa del patrón que corresponde a 1 kilogramo.

kilogramo (kg): unidad fundamental del S.I., ya definida anteriormente.

unidad técnica de masa (U.T.M.): en el sistema técnico, la unidad de fuerza es una unidad fundamental, y la unidad de masa es por lo tanto deriva-

da. La relación entre ambas se obtiene a partir de la segunda ley de Newton: Fuerza = masa . aceleración.

La aceleración es una magnitud que tiene unidad derivada, ya que se la define como la magnitud física cuya medida se obtiene mediante el cociente entre la variación de la velocidad y el tiempo en que ésta ocurre, $a = \Delta v/t$. La velocidad a su vez también es una magnitud que tiene unidad derivada. La medida de la velocidad está dada por el cociente entre el espacio recorrido en un intervalo de tiempo, y la duración de ese intervalo. Así queda definida velocidad media. Sus unidades son cm s^{-1} en el sistema c.g.s. y m s^{-1} en los sistemas técnico e internacional. Por lo tanto, las unidades de aceleración serán cm s^{-1} s^{-1} = cm s^{-2} en el sistema c.g.s. y m s^{-2} en los sistemas técnico e internacional.

En consecuencia, la unidad de masa en el sistema técnico será

$$\text{Unidad de masa} = \frac{\text{Unidad de fuerza}}{\text{Unidad de aceleración}} = \frac{\text{kgr}\ \ s^2}{\text{m}}$$

FUERZA:

Es una magnitud que tiene unidad fundamental en el sistema técnico y unidades derivadas en los sistemas c.g.s. e internacional.

dina: en el sistema c.g.s. se define una dina como la fuerza que produce en una masa de 1 gramo la aceleración de 1 cm s^{-2}

$$\text{dina} = \text{g cm } s^{-2}$$

Newton (N): en el S.I., la unidad de fuerza se llama Newton y es la fuerza que produce a una masa de 1 kg una aceleración de 1 m s^{-2}

$$\text{Unidad de fuerza} = \text{Unidad de masa . Unidad de aceleración}$$

$$\text{N} = \text{kg m } s^{-2}$$

Kilogramo fuerza (kgr): en el sistema técnico es unidad fundamental. Es la fuerza con que el kilogramo patrón es atraído por la Tierra en un lugar donde la aceleración de la gravedad es la normal, es decir a 45° de latitud y a nivel del mar (9,80665 m s^{-2} ≅ 9,81 m s^{-2}).

Trataremos de encontrar ahora qué relación hay entre las unidades de fuerza en los tres sistemas y lo mismo para las unidades de masa.

La relación entre el Newton y la dina se puede calcular así:

$$\frac{\text{Newton}}{\text{dina}} = \frac{1\text{ kg} \cdot 1\text{ m } s^{-2}}{10^{-3}\text{ kg} \cdot 10^{-2}\text{ m } s^{-2}} = \frac{1}{10^{-5}} = 10^5$$

O sea que: 1 Newton = 10^5 dina

1 dina = 10^{-5} Newton

Para obtener la relación Newton - kgr, tenemos en cuenta que P = m.g, donde P es el peso del cuerpo de masa m y g es la aceleración de la gravedad del lugar.

1 kgr = 1 kg . 9,81 m s^{-2} = 9,81 Newton ó 1 N = 1kgr/9,81 = 0,102 kgr

Como 1 N = 10^5 dina ,

$$1\text{ dina} = 1{,}02.10^{-6}\text{ kgr ó } 1\text{ kgr} = 9{,}81.10^5\text{ dina}$$

Las relaciones entre las unidades de masa se obtienen de:

$$m = P.g^{-1} = 1\text{ kgr}/(9{,}81\text{ m } s^{-2}) = 0{,}102\text{ U.T.M.}$$

Utilizando la definición de kgr (fuerza con que 1 kg (kilogramo masa) es atraído por la Tierra en un lugar donde la gravedad es normal), se llega a la conclusión que:

$$1\text{ kg} = 0{,}102\text{ U.T.M. ó } 1\text{ U.T.M.} = 9{,}81\text{ kg}$$

También vale

$$1\text{ U.T.M.} = 9{,}81.10^3\text{ g ó } 1\text{ g} = 1{,}02.10^{-4}\text{ U.T.M.}$$

Daremos a continuación otras unidades derivadas que nos serán útiles para el presente curso de química básica.

VOLUMEN:

metro cúbico (m^3): En el sistema internacional y en el sistema técnico, la unidad de volumen es el metro cúbico. Este es el volumen de un cubo de 1 m de arista.

centímetro cúbico (cm^3): Es la unidad de volumen en el sistema c.g.s. Para poder definirlo, debemos primero definir el centímetro. Un centímetro (unidad fundamental de longitud en el sistema c.g.s.) es la longitud igual a la centésima parte de la distancia entre las dos marcas del patrón de platino-iridio ya mencionado. Un centímetro cúbico es el volumen de un cubo de 1 cm de arista.

Habitualmente se usan también como unidades de volumen el litro y el mililitro:

$$1\text{ l} = 1000\text{ cm}^3$$
$$1\text{ l} = 1000\text{ ml}$$

Desde 1901 hasta 1964 se definía 1 litro como el volumen de 1 kg de agua a 4°C. Definido de esta forma, el litro resultó ser algo mayor que el decímetro cúbico. En 1964 se definió el litro como el volumen exactamente igual a 1 dm^3, es decir 1000 cm^3.

TRABAJO MECANICO:

Es el producto de una fuerza F que actúa sobre un cuerpo por la distancia recorrida por éste, d. Recordemos que, como la fuerza es una magnitud vectorial, en el caso en que la fuerza y el desplazamiento del cuerpo no tienen la misma dirección, al calcular el trabajo habrá que tomar la componente de la fuerza en la dirección del desplazamiento del cuerpo (F'):

$$W = F' \cdot d$$

Las unidades de trabajo mecánico son:

ergio (erg): es la unidad de trabajo mecánico en el sistema c.g.s. Un ergio es el trabajo realizado por una fuerza de una dina al desplazarse 1 cm en la dirección de su recta de acción.

$$\text{ergio} = \text{dina cm}$$
$$\text{ergio} = \text{g cm}^2\ \text{s}^{-2}$$

Joule (J): es la unidad de trabajo mecánico en el sistema internacional. Un Joule es el trabajo mecánico realizado por una fuerza de 1 Newton al desplazarse 1 metro en la dirección de su recta de acción.

$$\text{Joule} = \text{Newton m}$$
$$\text{Joule} = \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}$$

kilográmetro (kgm): es la unidad de trabajo mecánico en el sistema técnico. Un kilográmetro es el trabajo realizado por una fuerza de un kilogramo fuerza al desplazarse 1 metro en la dirección de su recta de acción.

$$\text{kilográmetro} = \text{kgr . m}$$

Recordando que 1 kgr = $9{,}81.10^5$ dina, resulta que

$$1\ \text{kgr} \cdot 1\ \text{m} = 9{,}81.10^5\ \text{dina} \cdot 100\ \text{cm} \qquad \text{y por lo tanto}$$
$$1\ \text{kgm} = 9{,}81.10^7\ \text{ergios}$$

Igualmente se demuestra que 1 kgm = 9,81 Joules.

POTENCIA:

Es la relación entre el trabajo realizado y el tiempo empleado en realizarlo.

Las unidades de potencia son:

ergio por segundo: es la unidad de potencia en el sistema c.g.s. Un ergio por segundo es la potencia obtenida cuando se realiza un trabajo de 1 ergio durante 1 segundo.

$$\text{erg}\ s^{-1} = \text{dina}\ \ \text{cm}\ \ s^{-1} = \text{g}\ \ \text{cm}\ \ s^{-2}\ \ \text{cm}\ \ s^{-1} =$$
$$= \text{g}\ \ \text{cm}^2\ \ s^{-3}$$

kilográmetro por segundo: es la unidad de potencia en el sistema técnico. Un kilográmetro por segundo es la potencia obtenida cuando se realiza un trabajo de 1 kilográmetro durante 1 segundo.

$$\text{kgm}\ \ s^{-1} = \text{kgr}\ \ \text{m}\ \ s^{-1}$$

Watt o vatio: es la unidad de potencia en el S.I. Un vatio es la potencia obtenida cuando se realiza un trabajo de 1 Joule durante 1 segundo.

$$\text{vatio} = \text{Joule}\ \ s^{-1} = \text{Newton}\ \ \text{m}\ \ s^{-1} = \text{kg}\ \ \text{m}\ \ s^{-2}\ \ \text{m}\ \ s^{-1}$$
$$\text{vatio} = \text{kg}\ \ \text{m}^2\ \ s^{-3}$$

Otra unidad muy utilizada es el H.P. (horse power = potencia de un caballo).

$$1\ \text{H.P.} = 75\ \text{kgm}\ \ s^{-1}$$

La unidad kilowatt-hora se define como el trabajo realizado en una hora por una máquina que tiene una potencia de un kilowatt. Se utiliza para medir el trabajo eléctrico gastado. Por su nombre, se suele confundir esta unidad, que es una unidad de trabajo, con la unidad de potencia. Se puede demostrar fácilmente que es una unidad de trabajo:

$$1\ \text{kilowatt-hora} = 10^3\ \text{Joule}\ \ s^{-1} \cdot 3600\ \text{s} = 3{,}6.10^6\ \text{J}$$

ENERGIA:

Se define como la capacidad de un sistema de realizar trabajo. Recordemos las expresiones para las formas más habituales de la energía:

$$\text{Energía potencial: } E_p = m_c \cdot g \cdot h$$

h es la altura a la que se encuentra el cuerpo, m_c su masa y g la aceleración de la gravedad

$$\text{Energia cinética: } E_c = m_c\ v^2/2$$

v es la velocidad del cuerpo de masa m_c

Las unidades de energía son las mismas que las de trabajo, vistas en el punto anterior.

ergio: unidad de energía en el sistema c.g.s.

$$\text{ergio} = g \quad cm^2 \quad s^{-2}$$

Joule: unidad de energía en el S.I.

$$\text{Joule} = kg \quad m^2 \quad s^{-2}$$

kilográmetro: unidad de energía en el sistema técnico

$$\text{kilográmetro} = kgr \quad m$$

Otra unidad de energía que se utiliza frecuentemente y que aparece en muchos libros de texto es la *caloría*, definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua en 1 grado Celsius cuando el agua está a 15°C. La relación de la caloría con la unidad de energía en el sistema internacional, el Joule, es la siguiente:

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ Joule}$$

DENSIDAD:

Es la relación entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa. Se usa generalmente la letra griega delta minúscula (δ) para representarla, aunque muchas veces se la simboliza con d.

$$\delta = m_c \cdot V^{-1}$$

Sus unidades son:

gramo por centímetro cúbico: es la unidad de densidad en el sistema c.g.s.

$$g \quad cm^{-3}$$

U.T.M. por metro cúbico: es la unidad de densidad en el sistema técnico

$$\text{U.T.M.} \; m^{-3} = kgr \quad m^{-4} \quad s^2$$

kilogramo por metro cúbico: es la unidad de densidad en el S.I.

$$kg \quad m^{-3}$$

Se puede deducir fácilmente que

$$1 \text{ kg} \quad m^{-3} = 10^{-3} \text{ g} \quad cm^{-3} = 0{,}102 \text{ U.T.M.} \quad m^{-3}$$

PESO ESPECIFICO:

Se define como la relación entre el peso de un cuerpo y el volumen que ocupa. Se usa normalmente la letra griega rho minúscula (ρ) para representarlo:

$$\rho = \text{Peso} \cdot V^{-1}$$

Sus unidades son:

dina por centímetro cúbico: es la unidad de peso específico en el sistema c.g.s.

$$\text{dina } cm^{-3} = g \; cm^{-2} \; s^{-2}$$

kilogramo por metro cúbico: es la unidad de peso específico en el sistema técnico

$$kgr \quad m^{-3}$$

Newton por metro cúbico: es la unidad de peso específico en el S.I.

$$\text{Newton} \quad m^{-3} = kg \quad m^{-2} \quad s^{-2}$$

Como ejercicio para el lector, demostrar las relaciones existentes entre estas unidades.

$$1 \text{ Newton} \quad m^{-3} = 10^{-1} \text{ dina} \quad cm^{-3} = 0{,}102 \text{ kgr} \quad m^{-3}$$

Se demuestra fácilmente que $\rho = \delta \cdot g$, donde g es la aceleración normal de la gravedad.

PRESION:

Es la relación entre la fuerza ejercida perpendicularmente sobre una superficie y el área de esa superficie.

$$\text{Presión} = \text{Fuerza} \cdot \text{superficie}^{-1}$$

Sus unidades son:

baria (b): es la unidad de presión en el sistema c.g.s. Una baria es la presión ejercida por una fuerza de 1 dina sobre una superficie de 1 cm^2.

$$\text{baria} = \text{dina} \quad cm^{-2} = g \quad cm^{-1} \quad s^{-2}$$

Pascal (Pa): es la unidad de presión en el S.I. Un Pascal es la presión ejercida por la fuerza de 1 Newton sobre una superficie de 1 m^2.

$$\text{Pascal} = \text{Newton}\ \ m^{-2} = kg\ \ m^{-1}\ \ s^{-2}$$

kilogramo por metro cuadrado: es la unidad de presión en el sistema técnico. Un kilogramo por metro cuadrado es la presión ejercida por 1 kilogramo fuerza sobre la superficie de 1 m^2.

$$kgr\ \ m^{-2}$$

Se puede demostrar fácilmente que 1 Pa = 10 b.

La presión atmosférica se mide muchas veces en las unidades atmósferas o mm de mercurio. También se suele usar la unidad torr (1 torr = 1 mm de mercurio). Es bien sabido que una presión de 1 atmósfera corresponde a la presión que ejerce sobre su base una columna de mercurio de 760 mm de altura (o sea 760 torr).

¿Cómo se relacionan estas unidades con las que ya vimos?

Para obtener esas relaciones, calculemos la presión ejercida por una columna de mercurio de altura h.

$$\text{Presión} = F \,.\, S^{-1}$$

La fuerza ejercida F es el peso de la columna; este peso puede ser calculado como el peso específico ρ multiplicado por el volumen.

$$\text{Presión} = \text{Peso} \,.\, S^{-1} = \rho \,.\, V \,.\, S^{-1}$$

Para una columna cilíndrica $V = S \,.\, h$

$$\text{Presión} = \rho \,.\, S \,.\, h \,.\, S^{-1} = \wp \,.\, h$$

Sabiendo que la densidad del mercurio es 13,59 g cm^{-3}, podremos efectuar el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} 1\ atm &= \rho \,.\, h = \delta \,.\, g \,.\, h \\ &= 13{,}59\ g\ \ cm^{-3} \,.\, 980{,}7\ cm\ \ s^{-2} \,.\, 76{,}00\ cm \\ &= 1{,}013.10^6\ g\ \ cm^{-1}\ \ s^{-2} = 1{,}013.10^6\ \text{dina}\ \ cm^{-2} \\ &= 1{,}013.10^6\ b \end{aligned}$$

Por lo tanto, la presión atmosférica normal puede expresarse en los distintos sistemas de unidades de las siguientes formas:

$$1\ atm = 760\ mm\ Hg = 760\ torr = 1{,}013.10^6\ b = 1{,}013.10^5\ Pa$$

INTENSIDAD DE CORRIENTE:

Solo mencionaremos aquí que la unidad fundamental de intensidad de corriente en el S.I. es el:

Ampere (A): esta unidad queda definida como la cantidad de corriente que al fluir a través de dos alambres largos y paralelos, separados 1 m en el espacio libre, produce una fuerza entre los dos alambres de 2.10^{-7} N por cada metro de longitud. De esta unidad se derivan el Coulomb (C), unidad de carga eléctrica definida como A.s, el Volt (V), unidad de diferencia de potencial ($V = J.C^{-1}$), y el ohm (Ω), unidad de resistencia eléctrica ($\Omega = V.A^{-1}$).

CARGA ELECTRICA:

En este Manual se menciona la unidad electrostática de carga (u.e.s.), que es la unidad de carga en el sistema c.g.s. Está definida como la carga que, al estar situada a 1 cm de distancia de otra igual, pero de signo opuesto, produce una fuerza de atracción igual a 1 dina. Su relación con el Coulomb es la siguiente:

$$1\ \text{u.e.s.} = 3{,}334.10^{-10}\ C$$

Apéndice 2

ARITMÉTICA DE EXPONENTES

En química se usa con mucha frecuencia la notación exponencial para expresar números muy grandes o muy pequeños. Estos números se expresan como el producto de dos factores. El primero normalmente es un número que varía entre 1 y 10 (llamado término preexponencial) y el segundo es el término exponencial y se escribe como 10 con un exponente.

Ejemplos:

$$10000 = 1.10^4$$
$$1000 = 1.10^3$$
$$100 = 1.10^2$$
$$10 = 1.10^1$$
$$1 = 1.10^0$$
$$0{,}1 = 1.10^{-1}$$
$$0{,}01 = 1.10^{-2}$$
$$0{,}001 = 1.10^{-3}$$
$$0{,}0001 = 1.10^{-4}$$
$$6467 = 6{,}467.1000 = 6{,}467.10^3$$
$$0{,}975 = 9{,}75.0{,}1 = 9{,}75.10^{-1}$$

El exponente de 10 es igual al número de lugares que hay que correr la coma para obtener el término preexponencial. Este método es muy útil para escribir en forma abreviada números muy grandes o muy pequeños. Por ejemplo, la velocidad de la luz es 29.980.000.000 cm s^{-1}, número que se escribe en la notación exponencial como $2{,}998.10^{10}$ cm s^{-1}.

La carga del electrón es $1{,}6021.10^{-19}$C; dejamos al lector como ejercicio escribir este número en forma decimal.

Adición de exponenciales

Es necesario convertir todos los números al mismo exponente de 10 y sumar los términos preexponenciales.

Ejemplo: sumar $4{,}32.10^{-5}$ y $6{,}00.10^{-3}$

$$6{,}00.10^{-3} = 600.10^{-5}$$
$$4{,}32.10^{-5} + 600.10^{-5} = 604.10^{-5} = 6{,}04.10^{-3}$$

¿Por qué pusimos como resultado 604.10^{-5} y no $604{,}32.10^{-5}$?
Vea el apéndice de cifras significativas.

Resta de exponenciales

También debemos convertir todos los números al mismo exponente de 10 y restar los términos preexponenciales.

Ejemplo: restar $4{,}0.10^{-7}$ de $5{,}0.10^{-6}$

$$4{,}0.10^{-7} = 0{,}40.10^{-6}$$
$$5{,}0.10^{-6} - 0{,}40.10^{-6} = (5{,}0 - 0{,}40).10^{-6} = 4{,}6.10^{-6}$$

Multiplicación de exponenciales

Se multiplican los términos preexponenciales en la forma usual y se suman algebraicamente los exponentes de los términos exponenciales.

Ejemplo: multiplicar $3{,}1.10^{-6}$ por $3{,}0.10^{-4}$

Respuesta: $3{,}1.3{,}0 \times (10^{-6} \cdot 10^4) = 9{,}3.10^{-6+4} = 9{,}3.10^{-2}$

División de exponenciales

Se divide el término preexponencial del numerador por el término preexponencial del denominador y se restan algebraicamente los exponentes de los términos exponenciales.

Ejemplo: $4{,}9.10^{-3} / 7.10^{-5}$

$$= 0{,}7.10^{-3} / 10^{-5} = 0{,}7.10^{-3} - (-5)$$
$$= 0{,}7.10^{-3+5} = 0{,}7.10^2 = 7.10^{-1} \cdot 10^2 = 7.10^1$$

Exponenciación de exponenciales

Se eleva el término preexponencial al exponente en la forma usual y se multiplica el exponente del término exponencial por el nuevo exponente.

Ejemplos: $(5{,}0.10^{-7})^2 = (5{,}0)^2 \cdot (10^{-7})^2 = 25.10^{-14} =$
$= 2{,}5.10^1 \cdot 10^{-14} = 2{,}5.10^{-13}$

$(3{,}0.10^{-4})^3 = (3{,}0)^3.(10^{-4})^3 = 27.10^{-12} = 2{,}7.10^1.10^{-12} = 2{,}7.10^{-11}$

Extracción de raíces

Es necesario aumentar o disminuir el término exponencial de tal forma que el exponente obtenido sea divisible por la raíz que se quiere sacar. Luego se saca la raíz del término preexponencial y se divide el exponente del término exponencial por la raíz.

Ejemplos:

$\sqrt{3{,}6\times10^{-9}}$; $3{,}6.10^{-9} = 36.10^{-1}.10^{-9} = 36.10^{-10}$

$\sqrt{36.10^{-10}} = \sqrt{36}\ .\ \sqrt{10^{-10}} = 6.10^{-10/2}$ =

$= 6\ .\ 10^{-5}$

$\sqrt[3]{0{,}27.10^{-4}}$; $0{,}27.10^{-4} = 27.10^{-2}.10^{-4} = 27.10^{-6}$

$\sqrt[3]{27.10^{-6}} = \sqrt[3]{27}\ .\ \sqrt[3]{10^{-6}} = 3.10^{-6/3} = 3.10^{-2}$

Utilizando logaritmos, es aún más sencillo escribir números grandes o pequeños. En el siguiente apéndice se definen los logaritmos y se dan las reglas para su manejo.

En la siguiente tabla se comparan las expresiones normales, exponenciales y logarítmicas de algunos números.

NUMERO	NUMERO EXPRESADO EN FORMA EXPONENCIAL	LOGARITMO
1.000.000	1.10^{6}	6
10.000	1.10^{4}	4
1.000	1.10^{3}	3
100	1.10^{2}	2
10	1.10^{1}	1
1	1.10^{0}	0
0,1	1.10^{-1}	−1
0,01	1.10^{-2}	−2
0,001	1.10^{-3}	−3
0,00000001	1.10^{-8}	−8

Apéndice 3

LOGARITMOS

Logaritmos y antilogaritmos se usan frecuentemente en química, especialmente cuando se trabaja con pH. También aparecen en muchas ecuaciones en cinética, química nuclear, electroquímica, termodinámica, etc. Por lo tanto es muy importante conocer su manejo, aún cuando con las calculadoras electrónicas se puede encontrar rápidamente el valor de esas funciones matemáticas.

El logaritmo de un número n, en base b, es el exponente l al cual hay que elevar la base dada para obtener ese número.

$$\text{logaritmo}_b\ n = l, \text{ tal que, } n = b^l$$

n: número; b: base de los logaritmos; l: logaritmo

Se utilizan varias bases, tales como 10, e(e = 2,718181...), para expresar logaritmos. Los logaritmos más comúnmente usados son los de base 10, y son abreviados "log". Los logaritmos en base al número e se llaman logaritmos naturales y se abrevian "ln". Ambos logaritmos están relacionados a través de la ecuación:

$$\ln x = 2{,}3026\ .\ \log x$$

En lo que sigue, discutiremos exclusivamente logaritmos en base 10.

Por ejemplo, podemos ver fácilmente que el logaritmo de 10 es 1, porque $10 = 10^1$, y que el logaritmo de 100 es 2, dado que $100 = 10^2$; el logaritmo de 30,00 es 1,4771 porque $30{,}00 = 10^{1{,}4771}$.

El logaritmo de un número se expresa normalmente de la siguiente forma:

$$\log a = b$$

Para los ejemplos anteriores, $\log 10 = 1$; $\log 100 = 2$ y $\log 30{,}00 = 1{,}4771$.

Los logaritmos se usan para realizar las operaciones de multiplica-

ción, división, exponenciación y radicación. Se aplican las siguientes propiedades:

$\log (a.b) = \log a + \log b$
$\log (a/b) = \log a - \log b$
$\log (a^n) = n \cdot \log a$
$\log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \cdot \log a$

Para realizar cualquier operación, se hace el cálculo usando los logaritmos, y la respuesta buscada se obtiene tomando el antilogaritmo del resultado del cálculo. Tanto los logaritmos individuales como el antilogaritmo se obtendrán con la calculadora o de la tabla de logaritmos.

El logaritmo de cualquier número contiene dos partes: la característica y la mantisa.

En el ejemplo dado:

$$\log 30{,}00 = 1{,}4771$$

1 es la característica y 4771 es la mantisa.

La característica indica la ubicación de la coma decimal en el número original y la mantisa depende del valor exacto de los dígitos en el número original.

La mantisa debe tener el mismo número de dígitos significativos que el número original.

Los siguientes ejemplos aclararán esto:

$\log 3{,}0 = 0{,}48$	$\log 1 = 0$	$\log 8{,}2 = 0{,}91$
$\log 30 = 1{,}48$	$\log 10 = 1{,}0$	$\log 82 = 1{,}91$
$\log 300 = 2{,}477$	$\log 100 = 2{,}00$	$\log 820 = 2{,}914$
$\log 3000 = 3{,}4771$	$\log 1000 = 3{,}000$	$\log 8200 = 3{,}9138$

Es importante recordar que los logaritmos de números negativos no están definidos, dado que no existe ningún exponente al cual puede ser elevado 10 que dé como resultado un número negativo.

Para encontrar el logaritmo de un número entre 1 y 10 debemos recordar que el logaritmo de 1 es 0 ($10^0 = 1$) y el de 10 es 1 ($10^1 = 10$). Por lo tanto el logaritmo estará comprendido entre 0 y 1, o sea que la característica es cero y el logaritmo coincide con la mantisa.

Ejemplo: $\log 6{,}82 = 0{,}834$

Para números mayores que 10, podemos decir a priori que la característica es mayor que 1, dado que $\log 10 = 1$. Para entender el procedimiento de cálculo del logaritmo es conveniente escribir el número en notación científica:

$$m = a \cdot 10^n$$

$$\log m = \log(a.10^n) = \log a + \log 10^n = \log a + n \log 10 = \log a + n$$

Ejemplos:

$$\log 83{,}4 = \log (8{,}34.10^1) = \log 8{,}34 + 1 = 0{,}921 + 1 = 1{,}921$$

$$\log 6253 = \log (6{,}253.10^3) = \log 6{,}253 + 3 = 0{,}7961 + 3 = 3{,}7961$$

El logaritmo de un número entre 0 y 1 será negativo:
Se escribe el número en notación científica: $q = a.10^{-n}$

$$\log q = \log a + \log 10^{-n} = \log a - n$$

Ejemplos:

$$\log (0{,}784) = \log (7{,}84.10^{-1}) = \log 7{,}84 - 1 = 0{,}894 - 1 = -0{,}106$$

$$\log (548.10^{-9}) = \log (5{,}48.10^{-7}) = \log 5{,}48 - 7 = 0{,}739 - 7 = -6{,}261$$

El antilogaritmo (o logaritmo inverso) es el valor del número al cual corresponde el logaritmo. Por ejemplo, si $\log a = 5$, el antilogaritmo de 5 (es decir el número a) es 100.000. Para encontrar antilogaritmos se utiliza el proceso inverso al de encontrar logaritmos. Si el logaritmo del número está entre 0 y 1, el antilogaritmo será un número entre 1 y 10.

Ejemplos:

$\log x = 0{,}5775$; $x = 3{,}780$
$\log x = 0{,}800$; $x = 6{,}31$

Si el logaritmo es mayor que 1, se utiliza el procedimiento de descomponerlo en característica y mantisa.

Ejemplo:

$$\log x = 4{,}5694 = 4 + 0.5694$$
$$x = \text{antilog } (4 + 0{,}5694) = \text{antilog } 4 \cdot \text{antilog } 0{,}5694$$
$$= 10^4.10^{0{,}5694} = 3{,}710.10^4$$

En el caso que el logaritmo sea negativo, se procede de la manera detallada a continuación.

$$\text{Log } x = -1{,}48$$

Descomponemos nuevamente el logaritmo en característica y mantisa.

$$\log x = -1{,}48 = -1 - 0{,}48$$

Dado que en las tablas de logaritmos se encuentran solamente manti-

sas positivas, no es posible usar esta forma. Para convertir la mantisa negativa en positiva se puede proceder de la siguiente manera:

$$\log x = -1{,}48 = -2 + (1\text{-}0{,}48) = -2 + 0{,}52$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} x &= \text{antilog}\,(-2+0{,}52) \\ &= \text{antilog}\,(-2)\,.\,\text{antilog}\,0{,}52 \\ &= 10^{-2}\,.\,10^{0{,}52} \\ &= 3{,}3\,.\,10^{-2} \end{aligned}$$

Otro ejemplo:

$$\log x = -9{,}432 = -9 - 0{,}432 = -10 + 0{,}568$$

$$\begin{aligned} x &= \text{antilog}\,(-10)\,.\,\text{antilog}\,0{,}568 \\ &= 10^{-10}\,.\,10^{0{,}568} = 3{,}70\,.\,10^{-10} \end{aligned}$$

Apéndice 4

CIFRAS SIGNIFICATIVAS

Toda medición de alguna magnitud física o química tiene una dada incertidumbre, propia del instrumento de medida o del sistema sobre el que se realiza. Esto implica que todo resultado experimental es "confiable" hasta cierto punto y debe escribirse de tal manera que quien vea tales resultados sepa qué grado de confiabilidad les puede asignar. Ello está fijado por el número de *cifras significativas* que acompañan a un resultado. Denominaremos cifras significativas a aquellos dígitos que poseen un cierto grado de confiabilidad como para justificar su escritura. Si decimos que la longitud de una varilla de madera es de 51,3 cm, estamos completamente seguros que ella mide 51 cm, pero la fracción de centímetro tiene una indeterminación de por lo menos 0,1 cm. Hemos expresado así un resultado con tres cifras significativas en donde la cifra inmediata anterior a la última es indiscutible.

Como regla general vamos a adoptar el criterio de expresar los resultados con sólo una cifra indeterminada.

Veamos otro ejemplo. Sabemos que la distancia Buenos Aires-Mar del Plata es de 400 km. La cantidad así escrita induce a pensar que la distancia exacta está entre 399 km y 401 km. (Si no se aclara lo contrario, siempre se considera una incertidumbre unitaria en la última cifra significativa). Si afirmásemos que esa distancia es de 40.10^1 km, la distancia real deberá estar comprendida entre 39.10^1 km y 41.10^1 km. Los números 0,0320; $3{,}20.10^6$ y 32,0 están todos expresados con tres cifras significativas. Razonemos aquí acerca del valor de escribir un cero a la derecha de los demás dígitos. Los números 676.000; 6,76000 y 67,6000 están expresados con seis cifras significativas.

Tengamos siempre en cuenta que no tiene ningún sentido expresar un resultado con más cifras significativas que las de la propia incertidumbre de la o las mediciones que condujeron a él. En el caso en que varias mediciones conduzcan a un resultado final, el número de cifras significativas con que se exprese debe ser igual a las de la medición más incierta.

Por ejemplo, al calcular la masa molecular relativa del cloruro de

hidrógeno (HCl), sumamos las masas atómicas relativas de cada elemento según la tabla de masas atómicas:

Cl	35,453
H	1,00797
HCl	36,46097

El resultado correctamente expresado debe ser 36,461, puesto que para el cloro no conocemos la sexta cifra significativa. Además hemos aplicado aquí una de las reglas del "redondeo", elevando la quinta cifra significativa del resultado en una unidad.

Veamos otro ejemplo: Se midió el volumen de un líquido con una probeta graduada al cm^3, resultando ser 130 cm^3. Se pesa el sistema en una balanza graduada al 0,1 g, resultando la masa 249,9 g. Se vacía la probeta, se lava y se seca, y luego se pesa, arrojando un valor de 54,6 g. Se desea conocer la densidad del líquido. Obviamente la masa del líquido estará dada por la diferencia de pesadas:

$$\text{Siendo } d = \frac{m}{V} = \frac{(249,9 - 54,6)g}{130\ cm^3} = \frac{195,3\ g}{130\ cm^3} = 1,502\ g\ cm^{-3}$$

Pero como el dato más incierto, el volumen, posee tres cifras significativas, debemos reducir el resultado final a 1,50 g cm^{-3}. Esta eliminación de cifras no significativas es lo que denominamos "redondeo". Si el resultado de la densidad hubiese sido 1,507 g cm^{-3}, ¿cómo se hubiera expresado?

Podemos observar también en el ejemplo anterior que el cero tiene valor como cifra significativa. La densidad de 1,50 g cm^{-3} es matemáticamente equivalente a una densidad de 1,5 g cm^{-3}, pero no es así desde el punto de vista experimental.

El último ejemplo que nos resta analizar en operaciones aritméticas sencillas es la multiplicación, para la que se siguen las mismas pautas observadas anteriormente. ¿Cuál es la superficie de un terreno que mide 8,66 m de frente por 20 m de fondo? Respuesta: $1,7.10^2\ m^2$.

Reglas del redondeo

1. Cuando la cifra siguiente a la última que se va a conservar es mayor o igual que 5, la cifra conservada se aumenta en una unidad. Por ejemplo, 1,507 y 1,505 se redondean a 1,51.
2. Cuando la cifra siguiente a la última que se va a conservar es menor que 5, la cifra conservada queda inalterada. Por ejemplo,1,502 se redondea a 1,50.

Estos dos criterios son de absoluta justicia distributiva, pues los números 0, 1, 2, 3 y 4 (cinco posibilidades) dejan inalterada la última cifra conservada, y los números 5, 6, 7, 8 y 9 (cinco posibilidades) la incrementan en la unidad.

Existen números absolutamente exactos que admiten infinitas cifras significativas. Tal es el caso de algunas constantes matemáticas como los números π y e. Otros ejemplos son la docena, el millar, la centena, etc. que contienen un número exacto de unidades.

En el caso de las constantes matemáticas se pueden conservar para los cálculos las cifras significativas necesarias como para que esa constante no sea la limitante de la confiabilidad del resultado. En cuanto a los números que denotan una cantidad definida de unidades, ellos nunca van a limitar la confiabilidad de un resultado, pues su exactitud no depende del número de cifras significativas que conservemos. Una docena es 12; 12,0; 12,000; ó 12,0000...

ÍNDICE ALFABÉTICO DE MATERIAS

Ácido, 445
  de Arrhenius 445
  de Bronsted-Lowry 446
  de Lewis 447
  débil 451
  equivalente gramo de un~ 495
  fuerte 451
Actividad 421
Acumulador de plomo 584
Aditividad, reglas de 578
Afinidad electrónica 151
Agua,
  autoionización del 448
  calor de formación 370
  calor específico 357
  como ácido y como base 447
  diagrama de fases 267
  enlace puente hidrógeno 210
  estructura molecular 190
  momento dipolar 206
  producto iónico 448
Análisis volumétrico 503
Anión 153
Ánodo 103, 554
Arrhenius (Svante) 249
Arrhenius 39, 62
  ácido de ~ 445
  ecuación de ~ 535
  teoría de ~ 249, 253, 445
Átomo/s 39, 62
  configuración electrónica 124
  estructura de los ~ 103
  masa absoluta 67
  masa relativa 67
  propiedades 146, 148, 151
  uniones entre ~ 159
Avogadro... (Amadeo) 67
  constante de ~ 72
  hipótesis de ~ 63
  número de ~ 70
Azeotrópicas, mezclas 287

Balance
  de carga 457
  de ecuaciones químicas 316, 318
  de masa 457
Base, 445
  de Arrhenius 445
  de Bronsted-Lowry 446
  de Lewis 447
  débil 452
  equivalente gramo de una ~ 495
  fuerte 452
Batería de Ni-Cd 585
Becquerel (Henry) 106
Bohr (Niels) 109, 114, 118
Boyle-Mariotte 49, 57
Brönsted-Lowry,
  ácido de ~ 446
  base de ~ 446
  teoría de ~ 446

Calor 353, 356
  de cambios de estado 260
  de combustión 371
  de condensación 261
  de formación 370
  de fusión 261
  de reacción 370
  de vaporización 261
  de volatilización 261
  específico 356
Cambios de estado 18
Cannizaro
  método de 63

Capacidad calorífica molar 358
Carnot (Sadi) 377
Catálisis
  heterogénea 541
  homogénea 541
Catalizador 540
Catión 153, 253, 554
Cátodo 103, 554
Celda
  electrolítica 553
  galvánica 553
  voltaica 553
Chadwick (J) 128
Charles y Gay-Lussac
  leyes de 51, 55
Cifras significativas 613
Clasificación periódica 135, 138, 139
Clasius (R) 377
Coligativas, propiedades 288, 302
Colisiones, teoría de 531
Complejo activado 533
Composición centesimal 27
Compuestos iónicos 167
Condensación 18
  entalpía molar de ~ 261
Configuración electrónica, 124
  externa 140
Conservación de la masa, ley de 36
Constante de equilibrio 416
  cálculo a partir de datos electroquímicos 576
  expresiones cinéticas y Kc 544
    cálculos 422
    expresión 420
  Kp 421
Constante de hidrólisis, Kh 473, 476
Constante de Faraday 555
Constante de ionización
  ácida, Ka 451
  básica, Kb 452
Constante de velocidad específica 522
Coulomb, definición 556
Crioscópico, descenso 291, 294
Crookes
  tubo de ~ 104

Dalton,
  ley de ~ 41
  teoría de ~ 39, 61, 103
Daniel
  pila de 560
Davisson C.J. y Germer 117
De Broglie, Louis 116
Debye (P.)
  unidad 205
Descomposición 205
Destilación 284
  fraccionada 287
  simple 286
Diagrama de fases
  para un componente 267
  para dos componentes 280
Dipolo-dipolo, fuerzas 209
Disociación 250
  grado de ~ 461
  porcentaje de ~ 461
Disociación electrolítica,
  teoría de la ~ 249
Disolución 247
Distancia, internuclear 186
Dobereiner
  clasificación de ~ 135

Ebullición 20
  punto de ~ 266
Ebulloscópico, ascenso 299
Ecuación/es
  ajuste por método algebraico 316
  ajuste por método ion-electrón 318
  de Arrhenius 535
  de estado del gas ideal 56
  de Nernst 568
  de Rydberg 107
  de van der Waals 78
  general del gas ideal 73
  químicas 315
Efecto ion común 440, 441
Einsteind (Albert) 36, 109
Electrodo/s
  de hidrógeno 559
  potencial de 563
  tipos de 559
Electrólisis 553
Electrolitos 248, 252
Electrón/es
  descubrimiento del ~ 103
  masa del ~ 105
  pares enlazantes 177
  pares no compartidos o solitarios 177
  relación carga/masa del ~ 105
Electronegatividad 163
Elemento 26

Energía 349
  de activación 533
  de enlace 160
  de inonización 148, 149, 150
  de unión electrónica 151, 152
  interna 350
  libre 382
Enlace
  covalente 170, 184
  covalente dativo 170, 171
  covalente doble, 170
  covalente polar, 204
  covalente simple, 170
  covalente triple, 170
  de valencia, teoría del 185
  iónico 165
  pi 188
  sigma 186
Entalpía 369
  molar de
    condensación 261
    fusión 261
    solidificación 261
    sublimación 261
    vaporización 261
    volatilización 261
Entropía 377
Equilibrio/s
  ácido-base 445
  cálculo de concentraciones 426
  de fases 259
  dinámico 393
  estados de ~ 351, 392
  heterogéneos 425
  químico 412
  químico, ley del ~ 420
  sistemas en ~ 391, 437
Equivalente
  ácido-base 495
  gramo de un ácido 495
  gramo de una base 495
  mecánico del calor 377
Espectros 110
Estado/s
  cambios de ~ 18
  de agregación de la materia 17, 259
  de transición, teoría del 532
  función de ~ 364
  tipo 370
Estándar, potencial de electrodo 564
Estequiometría 325
Estructura
  atómica 103
  cristalina, red de ~ 166
Evaporación 19
Exponentes, aritmética de ~ 606

Faraday (Michael) 103
  constante de ~ 555
  leyes de ~ 555
Fase/s 20
  diagrama de ~
    para un componente 267
    para dos componentes 280
  equilibrio de ~ 259
  regla de las ~ 269
Fórmula
  mínima 80
  molecular 81
  química 79
Fotón 109
Fracción molar 245
Frecuencia 110
  factor de ~ 538
Fuerza electromotriz 576
Fuerzas intermoleculares 207
Fugacidad 421
Función/es
  de estado 364
  de onda orbital 117
Fusión
  calor de ~ 261
  entalpía molar de ~ 261
  punto de ~ 266

Gas ideal 56
  constante molar del ~ 75
  ecuación de estado del ~ 56
  ecuación general del ~ 74
Gases
  leyes de los ~ 47
  reales 78
  teoría cinética de los ~ 56
Gay-Lussac
  ley de ~ 6[illegible]
Geometría
  electrónica 180, 198
  molecular 176, 180, 198
Goldstein (E.) 104
Gravimétricas, leyes 35
Grupo 139, 140, 143

Heisenberg principio
de incertidumbre de 117
Hemirreacciones 318
Henry
ley de ~ 271
Hess
ley de ~ 372
Hibridación 191
Hidratación 250
Hidrógeno, electrodo de 559
Hidrólisis, reacciones de 472
Hund
regla de máxima multiplicidad de 126

Indicadores 504
Ion/es 153
en solución acuosa 248
poliatómicos 173
Ionización 251
Isótopos 68,128

Kelvin (Lord) 596
escala de temperaturas de ~ 53
Kossel
teoría de ~ 161

Lavoisier
ley de ~ 36
Le Chatelier (H.) 395
principio de ~ 394, 395, 429
Lewis
estructuras de ~ 161
teoría de ~ 447
Ley/es de
acción de masas 545
Boyle-Mariotte 49, 57
Charles y Gay Lussac 51, 57
conservación de la masa 36
Dalton 41
equilibrio químico 420
Faraday 555
Henry 271
Hess 372
la termoquímica 372
las presiones parciales 57
las proporciones constantes 38
las proporciones equivalentes 38
las proporciones múltiples 40
Lavoisier 36
los gases 47
Maxwell-Boltzmann 536
Mendeléev 134
Proust 38
Raoult 274
Richter 38
velocidad de reacción 522
Licuación 18
Logaritmos 609
London
fuerzas de ~ ~ 208
Longitud de onda 110
Luz,
naturaleza corpuscular 114
naturaleza dual 109
onda de ~ 109
teoría ondulatoria de la ~ 109

Máquina de vapor 376
Masa 36
Masa atómica
unidad de ~ 68
absoluta 67
relativa 67
Masa/s molecular/es
absoluta 67
relativa 63, 69
relativas, escala de ~ 67
Materia 17
estados de agregación de la ~ 17, 259
naturaleza eléctrica de la 103
Maxwell-Boltzmann
ley de distribución de 536
Mecánica cuántica 117
Mecanismo de reacción 542
Medio ambiente 351
Membrana, potencial de ~ 573
Mendeléev
clasificación de ~ 136, 137
ley periódica de ~ 136
Metales, propiedades de los 169
Mezcla/s 19
azeotrópicas 287
Millikan
experiencia de 105
Modelo atómico moderno 116
Mol 72, 597
Molalidad 245
Molaridad 219
Molecularidad 542
Momento dipolar 204

Nernst, ecuación de 568

Neutralización
volumetría de ~ 506
Neutrón 128
Newland, clasificación de 136
Nomenclatura química 225
compuestos binarios 225
compuestos cuaternarios 231
compuestos ternarios 228
Normalidad ácido-base 495, 498
Núcleo atómico, constitución del 128
Número/s
atómico 128
de masa 128
de oxidación 220
jerarquía de ~~ 224
reglas de asignación del ~~ 220
cuánticos 119

Octeto, regla del 161
Orbital/es 118
antienlazantes o antiligantes 201
superposición de ~ 186
degenerados 121
enlazante o ligante 201
híbridos 192
sp 193
sp2 194
sp3 196
moleculares, teoría de ~ 200
pi 204
policéntricos 201
sigma 201
Orden cero, reacciones de 525
Orden de reacción 524
Orden global de reacción 524
Ósmosis inversa 301
Osmótica, presión 298
Oxidación 219, 220
número de ~ 219
Oxidante 319
Óxido-reducción, reacciones de 219

Pares ácido-base conjugados 446
Partículas alfa, dispersión de 107
Pauli
principio de exclusión de ~ 124
Pauling
escala de ~ 163
Período 139, 140, 142
Peso atomico y tabla periódica 135, 137, 138
pH 449
Pila/s 553, 558
alcalina 583
de concentración 571
de Daniel 560
de Leclanché 582
de mercurio 583
diagrama de ~ 573
diferencia de potencial de ~ 561, 567
elementos de una ~ 559
primaria 582
secundaria 584
pKw 450
Planck (Max) 450
pOH 450
Potencial/es
de electrodo 563
de membrana 573
estándar de electrodo 563
estándar de reducción, tabla de ~ 565
Presión/es
de vapor 262
descenso relativo de ~~ 289
osmótica 298
parciales, ley de las ~ 57
Primer orden, reacciones de 526
Principio
de exclusión de Pauli 124
de la termodinámica, primer ~ 360
de la termodinámica, segundo ~ 376
de Le Chatelier 394, 429
Proceso
elemental 542
espontáneo 378, 383
Producto
de solubilidad 437, 438
iónico 438
del agua 448
Propiedades
coligativas 288, 302
extensivas 19
intensivas 20
periódicas 146
Proporciones
constantes, ley de ~ 38
equivalentes, ley de ~ 38
múltiples, ley de ~ 40
Protón 105
carga eléctrica del 105
masa del 105

Proust
ley de 38
Puente hidrógeno, uniones 208, 210
Puente salino 558
Punto
de ebullición 266
de equivalencia 503
de fusión 266
de sublimación 266
final 504
triple 268
Pureza de reactivos 329

Radiación
alfa 106
beta 106
gamma 106
teoría cuántica de la ~ 114
ultravioleta 111
visible 111
Radiactividad 106
Radio
atómico 146, 147, 148
iónico 153
Raoult
ley de 274
Rayos
alfa 106
beta 106
canales 104
catódicos 103
gamma 106
positivos 104
relación carga/masa 106
X 106
Reacción/es
completa 415
de adición 316
de descomposición 316
de óxido-reducción 316
de polimerización 316
de sustitución 316
químicas, clasificación de las ~ 316
reversible 415
Reactivo 315
limitante 327, 328
Reducción 219, 220
Reductor 319
Regla/s
de aditividad 558
de la palanca 284
de las fases 269
Rendimiento
de una reacción 330
de una máquina térmica 376
Richter
ley de 38
Roentgen (W.K.) 106
Rutherford,
experiencia de ~ 107, 108
modelo atómico de ~ 107
Rydberg
ecuación de 113, 116

Sales, comportamiento ácido-base de 471
Schroedinger (Erwin) 117
Símbolos 26
Síntesis 25
Sistema/s 27, 351
abierto 19
aislado 19
cerrado 19
coloidal 21
composición de un ~ 27
de un componente 259
de dos componentes 271
heterogéneo 20
homogéneo 20
inhomogéneo 22
materiales 19
Solidificación 18
calor de ~ 260
entalpía molar de ~ 261
Solubilidad 396
curva de ~ 403
equilibrio de ~ 395, 396
molar 437
Solución/es 22
ácida 252, 449
amortiguadoras 485
básica 449
binaria 237
buffer 485
concentrada 407
diluida 407
expresiones de concentración de ~ 238
ideales 275
molalidad de una ~ 245
molaridad de una ~ 239
neutra 449
normalidad de una ~ 495, 498

mezcla de ~ 244
patrón 503
porcentaje masa-masa 238
porcentaje masa-volumen 239
porcentaje volumen-volumen 242
reguladoras 485
saturada 395
sobresaturada 406, 407
ternaria 237
Soluto 237
Solvatación 250
Solvente 237
Stoney (G.)
103
Subgrupo 143
Sublimación 18
calor de ~ 261
entalpía molar de ~ 261
punto de ~ 266
Sustancias 22, 25
compuestas 25, 39
covalentes, propiedades de ~ 212
elementales 25, 39
iónicas, propiedades de 212
metálicas, propiedades de 212
simples 25, 39

Tabla/s
de potenciales estándar 565
periódica 26, 136, 138
Temperatura absoluta 53
Teoría/s
atómico-molecular 35, 60
cinética de los gases 56
cuántica de la radicación 114
de Arrhenius 249, 253, 445
de Brönsted-Lowry 446
de Dalton 103
de disociación electrolítica 249
de Kossel 161
de la repulsión de los pares electrónicos de valencia 176
de las colisiones 531
de Lewis 447
de orbitales moleculares 200
del enlace de valencia 185
del equilibrio químico 420
del estado de transición 531, 532
ondulatoria de la luz 109
Termodinámica 349
primer principio de la ~ 360
segundo principio de la ~ 376
Termoquímica, leyes de la ~ 372
Thomson (J.) 104, 108
Tiempo de vida media 528
Titulación 503
Trabajo
eléctrico 562
mecánico 353, 354

Unidades,
sistema internacional de ~ 596
sistemas de ~ 595
Unión/es
electrovalente 165
metálica 169
puente hidrógeno 208, 210
química 159
clasificación de las ~ 163
Universo 351

Valencia 137
Valoración ácido-base 503
Van der Waals,
ecuación de ~ 78
fuerzas de ~ 208
Van't Hoff
factor de ~ 302
Vapor, presión de 262
Vaporización 18
calor de ~ 261
entalpía molar de ~ 262
Variables de estado 353
Velocidad
de reacción química 515
inicial de reacción 521
ley de la ~ 522
media de reacción 517
Volatilización 18
calor de ~ 261
entalpía molar de ~ 262
Volumen molar 70

Watt, James 376

OTRAS OBRAS PUBLICADAS POR EUDEBA

APRENDIENDO QUÍMICA ORGÁNICA
Estructura y Reactividad
MU 0280 - FERNÁNDEZ CIRELLI, A.
DELUCA, M.
(R) 428 páginas (1ª. edición)

QUÍMICA ORGÁNICA
Fundamentos Teórico-Prácticos para el Laboratorio
(Versión Ampliada)
MU 0250 - GALAGOVSKY KURMAN, L.
(R) 248 páginas (5ª. edición)

AGUA: ESPEJO DE LA CIENCIA
CJ 0120 - DAVIS, K.
(R) 214 páginas (6ª. edición)

FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE REACTORES
MA 1730 - MA 1740 - CUNNINGHAM, R.
y LOMBARDI J.R.
(R) TOMO I: 460 páginas - TOMO II: 448 páginas
(2ª. edición)

Rubí Quintero
Qco. Inorgánico

Esta edición se terminó de imprimir en
Industria Gráfica del Libro
Warnes 2383, 553-5700/5447, Buenos Aires
en el mes de agosto de 1997